



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO DEL EFECTO DEL MODIFICADOR
FOSFORO EN CATALIZADORES DE $NiW/A12O3-TiO2$
SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN
REACCIONES DE HDS Y HDN.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

GUILLERMO GONZALEZ SANCHEZ



MEXICO, D. F.

AGOSTO DE 1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS

COMPLETA

Jurado asignado según el tema

PRESIDENTE: Prof. Raúl Cetina Rosado
VOCAL: Prof. Martín Guillermo Hernández Luna
SECRETARIO: Prof. Adrián Benítez Patricio
1^{ER} SUPLENTE: Prof. Eduardo Romero Nochebuena
2^O SUPLENTE: Profa. Marisol Pasalagua Palacios

Lugar donde se desarrolló el Tema:

Laboratorio 225, Edificio E de la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) del Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química. U.N.A.M.

ASESOR DEL TEMA:



Dr. Adrián Benítez Patricio

SUSTENTANTE:



Guillermo González Sánchez

DEDICATORIAS

A Dios que creó esta gran aventura que es la vida, dando plena libertad y amor para que uno pueda hacer lo que desee y juzgue más conveniente.

A mis padres: Guillermo González Higuera y Martha Amalia Sánchez Granados, porque gracias a su AMOR es que estoy aquí. Moral, disciplina, humanismo, defensa de los ideales propios sabiendo escuchar a los otros, entrega sin pretextos a lo que uno le gusta, sentido de responsabilidad, optimismo, valor para enfrentar los retos, dar lo mejor que se tiene para que quienes nos rodean sean cada vez mejores, honestidad es un poco de lo mucho que ha penetrado en mi ser gracias a ellos.

A mis hermanos: Alejandro y Mariana, son el regalo más precioso que me ha dado la vida. El inmenso cariño que les tengo es algo que enriquece constantemente mi espíritu.

A mis familiares Sánchez, Higuera y González, todas las vivencias que he tenido con ellos han marcado de forma trascendental mi vida. En especial a mis abuelitas Teresita y Florita; mis padrinos Porfirio y Vicky; mis tíos Toño y Tere, Alvaro y Chela, Mario y Rosita, Margarita, Catalina, Danny, Guillermo y Cynthia, Manuel y Margarita Vargas, Arturo y Licha, Beatriz y Raúl, Jorge Alfredo y Tere, Chuy y Max, Poncho y Mago, Arturo, Victor y Gloria, Olga y Héctor.

Mis primos: Juan Carlos y Norma, Pepe Toño, Maritere, Miguel Angel, Alfonso, Adolfo, Ana y Fer, Flora y Memo, Marcela, Gerardo, Danny y Ma Luisa, Sergio y Blanca, Claudia y Hecka, Mague, Andy Panda, Maru y Enrique, Max y Adela, Susy, Cynthia, Ceci, Memo Rincón y Tere, Diego y Lety, Manuel y Gaby, Jenny, Raúl, Nancy, Coco, Lili, Graciela, Lety, Laura, Vero, Tere, Rocio y Toño, Alfredo y Lucy, Chuchin y a los Ponchos.

A mi novia María de Lourdes Ballinas Casarrubias porque ha sido la parte de belleza y ternura que le hacía falta a mi vida, porque la inmensa pasión que siento por ella es lo que me ha sacado a flote en los momentos más duros y críticos de los recientes años. Porque su apoyo y presencia ha sido incondicional en todo momento. Su espíritu es a prueba de fuego.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo económico que para la realización de la presente tesis otorgaron:

La Dirección General de Asuntos del Personal Académico (D.G.A.P.A.) a través del proyecto IN-301393.

El Convenio U.N.A.M. - P.E.M.E.X. - I.M.P.

Gracias a mi H. Jurado y a los Profesores que tuve en la Facultad.

A la empresa Control y Proceso Industrial - SÜDMO.

Antes que a nadie debo mencionar a Carlos Arturo Guevara Saldaña de quien soy camarada desde los años inciertos de la Secundaria. Más no es la antigüedad de esta amistad sino la gran calidad lo que la hace única. Acoxa, el CUM, la Facultad es sólo el comienzo de mejores cosas por venir.

Entrando a la Universidad tuve la fortuna de conocer a Esperanza Saldaña Verdusco y a Alejandro Aguirre Portillo en quienes siempre encontré apoyo y una palabra de aliento. La familia de Espe se merece todo mi reconocimiento; las arduas noches y los tortuosos fines de semana no se sentían estando entre ellos. Gracias.

Para sacarme del fabuloso universo de nuestra carrera, haciendo que me diera cuenta de los sucesos político-económicos que acontecían a mi alrededor, estuvo la invaluable presencia de José Antonio Cortés Guedea. El hombre corrompe las mejores ideologías: cristianismo, marxismo, liberalismo; sin embargo, los locos que seguimos soñando y deseando una humanidad mejor jamás seremos exterminados.

Estudiar en la madrugada de forma divertida no es imposible, no si andan por ahí Carlos Frigolet VV y Federico Virgen (?) Moreno (¡¡¿?!). Aprovechando el párrafo, fue muy agradable haber tratado a Ana Ingrid Keller.

Kutzi Arriaga Aguirre siempre ha sido una amiga muy buena en la que puedo confiar plenamente.

Muy controvertidos y siempre inventando locuras David, Eduardo "Nene", Pablo, Lalo Gorostiza, Chai, Omar, Alejo y Paco Barnés.

Para rock progresivo y filosofía existencialista Luis Enrique Atrique.

Un círculo estudioso pero con aires de bohemia: José Reyes de Corcuera, Miguel Angel Landeros, José Ramón Hernández, Marvin Raúl Rivera, Edgar Perea, Daniel Pacho y Gerardo Marín.

La familia de Lulú siempre han sido a todo dar conmigo, gracias por todo el apoyo brindado.

Mención especial a la gente del Madrid que conocí vía Lulú: Liliانا (Néstor Daniel ya de una vez), Tania, Olivia, Sandra, David, el Beto así como la Blancus y su familia.

Debo agradecer muy en especial al Dr. Jorge Ramírez Solís el que me haya permitido ser parte del excelente grupo de trabajo que ha formado. Cuando necesite ayuda tuve la certeza de que Perla Castillo, Tatiana Klimova, Rogelio Cuevas y Luis Cedeno me podían echar la mano con la mejor disposición del mundo.

La lista es larga pero no por ello la personalidad de cada uno de ellos se diluye; luego de tantos días de trabajar hombro con hombro uno no puede olvidar: Aída, Silvia, Lucy,

Alma, Vicky, Cornelio, Alfredo, Yadira, Dora, Gabriel, Rodolfo, Martha, Luisa, Emily, Marco y Marcela.

Rufino Nava Mendoza y Horacio González Rodríguez son un ejemplo por su esfuerzo constante y su pasión por la catálisis y los reactores heterogéneos.

A mi tocayo Sr. Guillermo Costilla otra mención especial por toda la ayuda proporcionada cuando las cosas no marchaban bien y por organizar los convivios del viernes, mismos que servían para desintegrar a la comunidad. Carlos Islas "Boonker" y Raúl González fueron miembros activos de las mismas

Al Dr Todor Halatchev le agradezo profundamente el compartir conmigo su amplio criterio, su capacidad de analizar problemas, sus comentarios francos y su cultura; mismos que amalgama en búsqueda de un espíritu superior.

A José Angel Ojeda Nava porque ha sabido ser un magnífico compañero de trabajo y un verdadero amigo. El juntarse con alguien que tiene una viva inquietud por aprender más y más cosas de vanguardia contagia de este deseo.

En cuanto a Gamaliel Figueroa Mota puedo decir que he encontrado una amistad en mil. El transmitir la alegría de vivir a los demás es algo difícil de realizar.

Cuando me presentaron a mi asesor de tesis, nunca imaginé que encontraría a un gran amigo, el cual no únicamente se preocupó por mejorar mi aspecto académico. En verdad Adrián, he aprendido mucho todo este tiempo que trabajé contigo. Gracias.

ZAN YEHUDAN

Zan yehuan,
Ipal nemohua.
Ninentlamatia,
¿ac azo aic ic?
¿Ac azo aic?
Nonahuiya in tenahuacan

In zan tictlazotzetzelohua,
in motechpa ye huitz in monecuiltonol,
¡Ipal nemohua!
In izquioxochitli, cacahuaxochitli,
zan noconelehuiya,
zan ninentlamatia...

*Canto de Nezahualcoyotl, tlatoani de Tezcoco, poeta, arquitecto y sabio en las casas divinas (1402-1472)**

SOLAMENTE ÉL

Solamente él,
el Dador de la Vida.
Vana sabiduría tenía yo,
¿acaso alguien no lo sabía?
¿Acaso alguien no?
No tenía yo contento al lado de la gente.

Realidades preciosas haces llevar,
de ti proviene tu felicidad,
¡Dador de la vida!
Olorosas flores, flores preciosas,
con ansia yo las deseaba,
vana sabiduría tenía yo...

ZAN TONTEMIQUICO

Zan tocochtlehuaco,
zan tontemiquico,
ah nelli, ah nelli
tinemico in tlaticpac.
Xoxopan xihuitl ipan
tochihuaca.
Hual cecelija, hual itzanolini in toyollo
xochitl in tonacayo.
Cequi cueponi,
on cuetlahuia

*Canto de Tochiuhitzin Coyolchihqui, poeta, hijo de Itzcoatl (tlatoani azteca), señor de Teotlatzincó (n. fines del s. XIV - m. mediados del s. XV)**

VINIMOS A SOÑAR

De pronto salimos del sueño,
sólo vinimos a soñar,
no es cierto, no es cierto,
que vinimos a vivir sobre la tierra.
Como yerba en primavera
es nuestro ser.
Nuestro corazón hace nacer, germinan
flores de nuestra carne.
Algunas abren sus corolas,
luego se secan.

*Tomado del libro "Quince poetas del mundo náhuatl" de Miguel León-Portilla.
Ed. Diana; 1a. Edición, México D.F. 1994.

INDICE

	<u>Págs.</u>
INTRODUCCION	1
A. Marco estratégico de la catálisis de hidrotratamiento en México.....	2
B. Hidrotratamiento.....	4
C. Catalizadores de hidrotratamiento.....	8
D. Justificación.....	11
E. Objetivos.....	11
F. Formato de la tesis.....	12
CAPITULO I	
ANTECEDENTES	13
1.1 Catalizadores NiW para hidrotratamiento.....	15
1.2 Soporte Al ₂ O ₃ -TiO ₂ para catalizadores de hidrotratamiento.....	22
1.3 Efecto del fósforo como modificador en catalizadores de hidrotratamiento.....	27
CAPITULO II	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
2.1 Catalizadores NiW / TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(x).....	34
2.1.1 Método de preparación.....	34
A. Soportes.....	34
B. Catalizadores.....	36
2.1.2 Características de los catalizadores.....	37
2.2 Esquemas de reacción.....	38
2.2.1 Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno.....	38
2.2.2 Hidrodenitrogenación (HDN) de quinoleína.....	40
2.3 Descripción del sistema de reacción.....	42
2.3.1 Sección I (de alimentación).....	42
2.3.2 Sección II (de reacción).....	45
2.3.3 Sección III (separación de fases líquida y gaseosa).....	47
2.3.4 Sección IV (medición de flujo de gases de salida).....	47
2.4 Pruebas de actividad catalítica.....	48
2.4.1 Descripción de la etapa de sulfuración de los catalizadores..	48
2.4.2 Descripción de la etapa de reacción sobre el sistema de reacción.....	50
2.5 Condiciones de operación.....	52

2.5.1 HDS de tiofeno.....	52
2.5.2 HDS de tiofeno y HDN de quinoleína simultáneas.....	53

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS..... 55

3.1 HDS de tiofeno.....	56
3.1.1 Serie I.....	57
3.1.2 Serie II.....	58
3.2 HDS de tiofeno y HDN de quinoleína simultáneas.....	59
3.2.1 HDS de tiofeno.....	61
3.2.1.1 Serie I.....	61
3.2.1.2 Serie II.....	62
3.2.2 Hidrogenación de quinoleína.....	63
3.2.2.1 Serie I.....	63
3.2.2.2 Serie II.....	65
3.2.3 HDN de quinoleína.....	66
3.2.3.1 Serie I.....	66
3.2.3.2 Serie II.....	67

CAPITULO IV

DISCUSION DE RESULTADOS.....69

4.1 HDS de tiofeno.....	70
4.2 HDS de tiofeno y HDN de quinoleína simultáneas.....	73
4.2.1 HDS de tiofeno.....	73
4.2.2 Hidrogenación de quinoleína.....	77
4.2.3 HDN de quinoleína.....	77
4.4 Discusión general.....	78

CAPITULO V

CONCLUSIONES..... 81

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA..... 83

INTRODUCCIÓN

A) MARCO ESTRATÉGICO DE LA CATÁLISIS DE HIDROTRATAMIENTO EN MÉXICO

En el discurso pronunciado por el Dr. Ernesto Zedillo Ponce de León con motivo del XXX aniversario del Instituto Mexicano del Petróleo ⁽¹⁾, el Presidente de la República Mexicana resaltó los siguientes aspectos:

i) México requiere de una gran transformación tecnológica y operativa de forma, si es que quiere preservar su soberanía y otorgar un porvenir esperanzador a las generaciones futuras.

ii) Un factor prioritario para elevar la productividad y la competitividad del país es el acceso de la planta industrial (en particular las refinerías de PEMEX) a los insumos básicos en condiciones adecuadas de calidad y cantidad, oportunidad y precio.

iii) La industria, la tecnología y el petróleo seguirán siendo claves para definir la posición productiva y competitiva de México en las décadas por venir.

iv) Un objetivo estratégico de la política económica del sexenio es alcanzar niveles competitivos en los productos que elabora PEMEX y que éstos cumplan cabalmente con la normatividad ambiental.

De estos cuatro puntos podemos intuir que la producción de catalizadores para México es de suma importancia pues son un elemento clave para lograr las transformaciones adecuadas de materias primas en productos con valor agregado, los cuales pueden ser colocados en el mercado nacional y mundial. Para nadie es un secreto que un barril de petróleo es mucho más barato que un barril de diesel o de gasolina, ni que de cada tres nuevas tecnologías que surgen en el mundo, dos de ellas implican la utilización de una nueva formulación catalítica. Por otra parte, en estos tiempos de ardua competencia económica global, es sumamente peligroso que un país quede en manos de otros en lo concerniente a la toma de decisiones trascendentes; ¿que pasaría si las grandes compañías estadounidenses, francesas

y británicas decidieran dejar de suministrar catalizadores con el propósito de impedir que los productores de petróleo produjeran sus propios combustibles?.

Si México consigue garantizar que elementos nacionales puedan abastecer los catalizadores adecuados para los procesos requeridos por la planta industrial, se tendrían mayores oportunidades de colocar productos con alto valor agregado en el mercado mundial. Si nos centramos en el caso particular del petróleo, se lograría reducir al mínimo las onerosas importaciones de catalizadores de compañías extranjeras con la consecuente disminución de los costos de producción de los combustibles consumidos en el país, inclusive obteniendo grandes oportunidades de poder exportar estos mismos catalizadores a países productores de petróleo dentro de la esfera de influencia latinoamericana, como son Venezuela, Ecuador, Colombia y Brasil.

Dejando de lado el discurso político, hay datos reveladores que nos confirman la preocupación por construir un mayor número de plantas de hidrotreamiento en México, en particular de hidrosulfuración (HDS), que es la cuestión de relevancia dentro de la industria nacional para la presente tesis. A continuación se presenta la tabla I en donde podemos observar la evolución en México de la capacidad de la planta de PEMEX para hidrosulfurar distintos cortes de crudo, así como los proyectos de inversión en plantas de HDS estimados a futuro.

Tipo de corte	1977	1991	1993	1994-2005	Incremento % 1993-2005
Naftas	83	230	278	363	30.5
Destilados intermedios	122	322	370	550	48.6
Gasóleos	----	----	----	280	-----
Residuales	----	----	----	50	-----
TOTAL	205	552	648	1240	91.8

Tabla I. Capacidad hidrosulfuradora en miles de barriles por día de PEMEX para distintos cortes de crudo y proyectos de inversión en plantas hidrosulfuradoras. (Ref.2)

En ella se puede apreciar que se pretende aumentar en casi un 100% la capacidad hidrodesulfuradora global , principalmente por la construcción de un nuevo tren en la unidad Salina Cruz II, además de que se tendrá la capacidad de hidrodesulfurar gasóleos y residuales, situación que en el pasado no se presentaba.

Estas nuevas unidades tendrán reactores que necesitan ser abastecidos con catalizadores eficientes y de vanguardia tecnológica. Debe hacerse un esfuerzo para que sean connacionales quienes efectúen esta tarea

Cabe destacar que la Unidad de Investigaciones en Catálisis (UNICAT) del Depto. de Ingeniería Química de la UNAM, lugar donde se efectuó la presente tesis, realiza varios trabajos con la colaboración y apoyo económico de PEMEX y del IMP, por lo que las opiniones de los funcionarios que dirigen estas instituciones deben ser tomadas en consideración. En este sentido, el Dr. Francisco Barnés de Castro, actual director del IMP, ha manifestado ⁽³⁾ que se están observando varios cambios en el entorno como son la necesidad de una mayor rentabilidad de los procesos de PEMEX, el aumento en el procesamiento de crudos pesados, incremento en la demanda nacional relativa de destilados intermedios (principalmente gasolina, diesel y gasóleo) y, finalmente, especificaciones ambientales más estrictas para los combustibles. Todas estas modificaciones del medio y del mercado deben ser encaradas implementando acciones de desarrollo tecnológico, siendo una de las más importantes el producir nuevos catalizadores que igualen al menos en precio y calidad a los que actualmente se deben importar.

B) HIDROTRATAMIENTO

Hasta la década de los cuarenta existió poco incentivo en la industria petrolera para mejorar la calidad de los productos por medio del tratamiento con hidrógeno. El proceso de hidrotreatmento (HDT) comprende la ruptura de enlaces C-X (X= S, N ó O) y la hidrogenación de dobles enlaces. A partir del comienzo de la

década de los cincuenta aparecieron varios factores que han estimulado el desarrollo de varios procesos de hidrotratamiento. Entre los más importantes podemos mencionar los siguientes⁽⁴⁾:

a) Aumento en la extracción de crudos con alto contenido de azufre.

b) Especificaciones más exigentes de los productos derivados del petróleo debido a requerimientos ambientales.

c) La necesidad de aumentar la producción de productos ligeros a partir de las fracciones pesadas de crudo con el objeto de tener combustibles de alto valor agregado.

Esto ha motivado la instalación de equipos de hidrotratamiento, con capacidades adecuadas, en todas las refinerías alrededor del mundo de forma tal que, actualmente, las plantas de hidrotratamiento representan las mayores capacidades de procesamiento de todos los procesos de refinación secundaria. En la figura 1 se presenta un esquema simplificado de una refinería estándar en donde se puede observar que todos los destilados medianos y pesados deben ser sometidos a un proceso de hidrotratamiento.

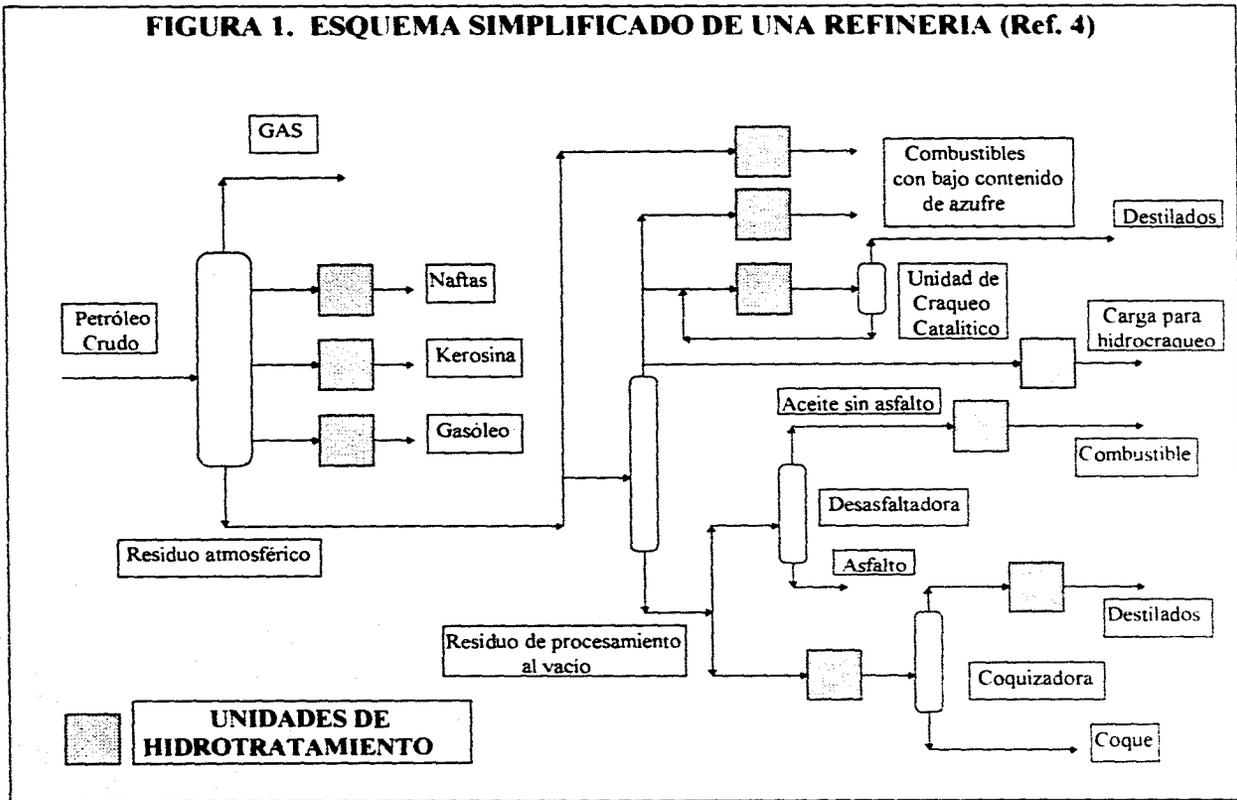
Entre las funciones de los procesos de HDT está el remover los compuestos de azufre (hidrosulfuración, HDS) por reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador apropiado para formar el sulfuro de hidrógeno, el cual es retirado de la corriente gaseosa del proceso usando un lavado con solvente (por ejemplo, amina) para ser finalmente convertido en azufre elemental en una planta Claus.

De manera más particular podemos decir que los procesos de hidrotratamiento se aplican para alcanzar los siguientes objetivos⁽⁴⁾:

I.- Remoción de azufre, nitrógeno y oxígeno de cargas que se envían a las unidades de reformación catalítica* (naftas) previniéndose, de esta forma, el

* La reformación catalítica es, de forma genérica, la conversión, por medio de catalizadores, de parafinas normales y cicloparafinas en aromáticos y en isoparafinas. Es la conversión de fracciones de nafta a productos con alto valor de octano, manteniéndose una alta presión parcial de hidrógeno para prevenir la formación excesiva de coque.

FIGURA 1. ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UNA REFINERIA (Ref. 4)



envenenamiento de los catalizadores de platino de esas unidades reformadoras. Se produce, así mismo, la hidrogenación de los hidrocarburos insaturados provenientes de las naftas ya craqueadas, minimizando la deposición de coque en los catalizadores de reformación.

II.- Incrementar la estabilidad térmica de las kerosinas. Adicionalmente, puede ayudarse al mejoramiento del "smoke point" con la hidrogenación parcial de los aromáticos presentes en este corte. El "smoke point" es una prueba de medición de la calidad de quemado de turbinas y kerosinas. Se define por ASTM D-1322 como la altura de la flama, en milímetros, a la cual tiene lugar la combustión.

III.- Remoción de compuestos de azufre de los destilados medios (gasóleos) para lograr calidades aceptables de diesel y de aceites refrigerantes ligeros. Los hidrocarburos insaturados provenientes de gasóleos craqueados son hidrogenados para mejorar la estabilidad de color y reducir la tendencia de los productos a transformarse en coque.

IV.- Remoción de azufre, nitrógeno y compuestos metálicos de las cargas que van a procesarse en las unidades de craqueo catalítico (gasóleos de las unidades de vacío y residuos atmosféricos) para limitar la desactivación del catalizador por el nitrógeno y los metales. Además los productos craqueados se obtienen con bajos contenidos de azufre.

V.- Reducción del contenido de azufre de los combustibles pesados (combustóleos).

VI.- Hidrogenación de diolefinas de las gasolinas de pirólisis (originadas en las plantas de producción de etileno) para evitar la formación de conglomerados poliméricos, los cuales deterioran la estabilidad de estas gasolinas.

VII.- Mejoramiento del olor, color y estabilidad a la oxidación de aceites lubricantes, a través de un terminado con hidrot ratamiento moderado, el cual implica la desaromatización y la remoción de compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno por medio de hidrogenación profunda (HDT a altas presiones) de los aceites lubricantes.

VIII., Remoción de compuestos de azufre y nitrógeno, así como de metales pesados de las corrientes residuales.

C) CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO

Los catalizadores de hidrotratamiento, basados en los sulfuros de metales de transición, han sido ampliamente utilizados por más de sesenta años, siendo los catalizadores de $\text{Co/Mo/Al}_2\text{O}_3$ los "caballos de batalla" en la industria del hidroprocesamiento de cargas derivadas del petróleo. Estas aplicaciones incluyen la remoción de azufre (hidrodesulfuración), de nitrógeno (hidrodenitrógenación) y mejoras en la calidad del producto (hidrogenación).

Previo a la Segunda Guerra Mundial, el interés original en estos catalizadores estuvo centrado en su actividad para la hidrogenación de coque líquido, el cual contiene cantidades considerables de azufre, manteniendo al metal de transición en estado sulfurado. Rápidamente se descubrió que los sulfuros de cobalto, níquel, molibdeno y tungsteno, así como sus combinaciones, eran los más activos y los menos caros de los sulfuros de metales de transición. Después de la Segunda Guerra Mundial sus mayores aplicaciones han sido para el hidroprocesamiento de alimentaciones provenientes del petróleo que contienen azufre y nitrógeno con catalizadores de molibdeno y tungsteno promovidos con cobalto y níquel, normalmente soportados en alúmina. En la tabla II se muestra una lista de diversos procesos de HDT junto con los catalizadores patentados recomendados por el Institut Français du Pétrole.

Sin embargo, como se prevee que los suministros de petróleo vayan menguando en corto y mediano plazo (por no hablar de que dentro de 50 años muchas de las reservas probadas estarán finalmente agotadas) se requerirá procesar grandes cantidades de cargas "sucias" las cuales contendrán cantidades notables de azufre, nitrógeno y metales. Así mismo, cabe recordar que alrededor del 70% de las reservas probadas de hidrocarburos de nuestro país, México, son

PROCESO	TIPO DE CATALIZADOR	PRESIÓN PARCIAL H ₂ (kg/cm ²)	LHSV ^(a) (vol/vol)
HDT Naftas	Co/Mo	5 - 8	5 - 8
HDT Kerosina	Co/Mo	8 - 12	4 - 6
HDS Gasóleo	Co/Mo	10 - 20	4 - 6
HDS Gasóleo (vacío)	Co/Mo	26 - 41	1 - 3
HDS-HDN Naftas	Ni/Mo	20 - 31	2 - 3
HDS-HDN Gasóleo	Ni/Mo	20 - 31	1.5 - 2.5
Mejoramiento del "smoke point" de Kerosina	Ni/W	31 - 41	1 - 1.5
HDS de Naftas y de Gasóleos insaturados	Ni/Mo	20 - 31	1.5 - 3

Tabla II. Tipos de catalizadores y principales criterios de operación en los procesos de hidrotratamiento de destilados. (Ref. 8)

a.- LHSV= espacio velocidad de líquido por hora (volumen de producto por volumen de catalizador)

de petróleo tipo Maya el cual es un crudo con grandes contenidos de azufre, nitrógeno, vanadio y níquel. Con el propósito de enfrentar adecuadamente estos retos en el futuro, es necesaria una nueva generación de catalizadores basados en sulfuros de metales de transición los cuales deberán tener actividades mayores, gran selectividad a los productos deseados y una gran resistencia al envenenamiento ⁽⁵⁾.

Las tres funcionalidades que presentan los sulfuros de metales de transición (hidrogenólisis de heteroátomos, hidrogenación e hidrocrqueo) no sólo son requeridas para un hidrotratamiento catalítico efectivo, sino que deben ser

apropiadamente balanceadas. Como ejemplos tenemos que el hidrocrqueo excesivo puede producir grandes cantidades de gases ligeros con la consecuente pérdida de producto líquido aprovechable para la producción de combustibles, mientras que la hidrogenación excesiva de anillos aromáticos consume enormes cantidades de hidrógeno, provocando un proceso bastante caro ⁽⁷⁾. Así que con el objeto de preparar una nueva generación de catalizadores, bien balanceados, se han abierto cuatro líneas de investigación.

Estas vías de mejora de los catalizadores son:

- Utilización de nuevas fases activas (Fe, Ir, Ru, Re, Pt, Rh, Cr).
- Uso de nuevos soportes (ZrO₂, MgO, TiO₂).
- Modificación de soportes (B, La, F, P)
- Uso de nuevos precursores.

La presente tesis se relaciona con el uso de nuevos soportes y con la modificación de soportes, poniendo énfasis en esta última (siendo el modificador el fósforo) para mejorar la actividad catalítica de catalizadores de hidrotratamiento en reacciones de hidrogenólisis de heteroátomos (hidrodesulfuración e hidrogenitrogenación). Con los nuevos soportes se buscan modificaciones texturales que permitan una mayor dispersión superficial de los sulfuros metálicos, así como proporcionar una mayor resistencia mecánica. Los enfoques que se han dado al uso de los modificadores han sido el evitar la reacción del cobalto o del níquel con la alúmina perdiéndose sitios activos, el variar la acidez del soporte así como el actuar sobre las interacciones entre la solución de impregnación y el soporte, lográndose una mayor dispersión de las fases activas ⁽⁸⁾.

Estudios recientes en hidrogenitrogenación (HDN) ⁽⁹⁾ han demostrado que los catalizadores de uso convencional en la industria, basados en sulfuros de CoMo, no son lo suficientemente efectivos para una remoción exhaustiva de nitrógeno de compuestos modelo (piridina, quinoleína, etc) excepto bajo condiciones muy drásticas. Inclusive se encontró que para la reacción de hidrogenitrogenación con tales catalizadores se obtiene una baja selectividad, lo

cual provoca que la remoción del nitrógeno este acompañada por reacciones laterales como son la innecesaria hidrogenación a profundidad de anillos aromáticos carbocíclicos previo a la hidrogenólisis del enlace C-N y la extensiva polimerización de reactivos intermedios que conduce a la formación de coque con su posterior deposición en la superficie del catalizador.

D) JUSTIFICACION

En este breve análisis de la importancia del hidrotratamiento, el cual parte de lo general hacia lo particular, podemos darnos cuenta de que el desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento es una cuestión de suma importancia para el país. Estos catalizadores permiten obtener combustibles que dañen menos al medio ambiente y que sustituyan la costosa importación en dólares de los mismos. Son estas las razones que me motivaron para emprender el presente trabajo para obtener el grado de Licenciado en Ingeniería Química.

E) OBJETIVOS

Cuantificar el efecto que sobre la actividad catalítica, para la reacción de hidrodesulfuración (HDS), tiene el modificador fósforo en catalizadores de níquel y tungsteno soportados en un óxido mixto de alúmina-titania.

Cuantificar el efecto que sobre la actividad catalítica, para las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenación (HDN) realizadas en forma simultánea, tiene el modificador fósforo en catalizadores de níquel y tungsteno soportados en un óxido mixto de alúmina-titania.

Establecer hipótesis en base a lo reportado en la literatura para explicar las variaciones que se observen en la actividad catalítica, tanto para la reacción de HDS como para las reacciones de HDS y HDN realizadas simultáneamente, de los catalizadores modificados con fósforo con respecto a aquellos que no les fue aplicada la modificación en el soporte.

F) FORMATO DE LA TESIS

Esta tesis consta de cuatro partes: antecedentes teóricos; desarrollo experimental; resultados y discusión de resultados; conclusiones y bibliografía.

En los antecedentes se da un marco teórico en base a trabajos publicados en revistas de prestigio internacional. La revisión se enfocó sobre catalizadores de níquel y tungsteno, el soporte de óxidos mixtos de alúmina-titania y el efecto del fósforo en catalizadores de HDT.

En la sección de desarrollo experimental se trata acerca de los catalizadores utilizados (preparación, características físicas), el sistema utilizado para efectuar las mediciones de actividad catalítica, la descripción de la realización de los experimentos y las condiciones de operación utilizadas.

En la parte correspondiente a resultados y discusión de resultados se presentan los resultados para HDS de tiofeno, HDS de tiofeno en presencia de quinoleína, hidrogenación (HYD) de quinoleína en presencia de tiofeno e hidrogenación total (HDN) de quinoleína en presencia de tiofeno. En seguida se presentan los aspectos más relevantes de lo expuesto en la sección de antecedentes para tratar de entender los fenómenos observados en la experimentación. Finalmente se desarrolla una discusión con el fin de establecer el vínculo entre lo ya reportado en la literatura y los resultados obtenidos, intentando explicar lo más convincentemente posible estos últimos.

En las conclusiones se presentan los aspectos más importantes a que se llegó en la discusión de resultados.

**CAPITULO I
ANTECEDENTES**

Este capítulo tiene como interés general el dar a conocer los trabajos que diversos grupos científicos han publicado en revistas internacionales de reconocido prestigio. Estos trabajos los he dividido en tres grandes áreas:

1.1 Catalizadores NiW para HDT. Debido a que los catalizadores utilizados en el presente trabajo usan como metal activo al tungsteno y como metal promotor de actividad al níquel, decidí presentar los estudios que, sobre los catalizadores con Ni y W para HDT, han sido publicados. En estos trabajos se pretenden encontrar las fases o compuestos que dan origen a las estructuras adecuadas para que puedan llevarse a cabo las reacciones de HDS, HYD y HDN principalmente. En cada uno se presentan las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar la superficie de los catalizadores y, en algunos casos, las reacciones de HDT seleccionadas para observar el efecto de las estructuras halladas sobre la actividad catalítica. Cabe señalar que en todos estos estudios las fases metálicas se encontraban soportadas en alúmina.

1.2 Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ para catalizadores de HDT. La fase metálica de los catalizadores estudiados para elaborar esta tesis estuvo soportada en un óxido mixto de alúmina-titania. En la mayoría de los estudios que se presentan en esta sección, se trabajó con el sistema molibdeno (metal activo) y cobalto (metal promotor). Al ser el níquel del mismo grupo de la tabla periódica que el cobalto (VIII) ambos presentan un comportamiento químico bastante similar. Lo mismo puede decirse respecto al tungsteno y al molibdeno, que pertenecen al grupo VIB. Así mismo, en muchos de estos trabajos se hicieron estudios comparativos entre catalizadores soportados en alúmina con catalizadores soportados en titania. Sin embargo, se encontró bastante literatura en donde ya fueron empleados soportes compuestos de óxidos mixtos de alúmina-titania. De igual forma, se presentan las técnicas de caracterización usadas para determinar las fases y especies que se tienen presentes en la superficie; en su caso, se presentan las reacciones llevadas a cabo con el fin de establecer actividades catalíticas de los distintos catalizadores, buscando correlacionar los estudios de caracterización con las variaciones de actividad catalítica respecto a un catalizador de comparación.

1.3) Efecto del fósforo como modificador de catalizadores de hidrot ratamiento. Esta parte es la que presenta mayor interés para el presente trabajo. Nuevamente se encuentra que una buena parte de lo encontrado en la literatura se refiere a catalizadores que usaron como especies metálicas los sistemas cobalto-molibdeno o níquel-molibdeno. No obstante se encontraron algunos trabajos que utilizaron el sistema níquel-tungsteno. Se presentan las técnicas de caracterización usadas para determinar las fases y especies presentes en la superficie del soporte; así mismo, cuando procede, se mencionan las mediciones de actividad catalítica para las diferentes reacciones de HDT y la posterior correlación de los cambios observados en la actividad con lo encontrado a través de la caracterización.

1.1 CATALIZADORES NiW PARA HIDROTRATAMIENTO.

Uno de los primeros trabajos efectuados con catalizadores NiW fue el de Ahuja y col.⁽¹⁰⁾ quienes estudiaron la importancia de los efectos sinérgicos ejercidos por los metales del grupo VIII (Co y Ni) sobre los metales del grupo VIB (Mo y W), midiendo estos efectos para las actividades y selectividades entre las diferentes reacciones de hidrot ratamiento, así como la influencia del soporte usado. En esta investigación postularon que la actividad ácida es causada principalmente por los soportes, la actividad hidrogenante por los sulfuros metálicos y la actividad desulfurante es producida por ambas partes del catalizador. Encontraron así mismo que, para los diferentes pares metálicos usados comúnmente en la industria, las actividades máximas de hidrogenación y de desulfuración se obtienen en un rango de relaciones Metal VIII/(Metal VIII+Metal VIB) de entre 0.25 y 0.35. (metal VIII=Ni o Co, agente promotor; metal VIB=Mo o W, agente activo)

Otro trabajo fue el realizado por Voorhoeve y col.⁽¹¹⁾ que estudiaron la hidrogenación (HYD) del ciclohexeno y del benceno con catalizadores NiW máxicos y catalizadores NiW soportados en γ -alúmina, determinando que la alúmina no tiene

efecto en las propiedades intrínsecas de los sitios catalíticos y que estos últimos aumentan sólo con una mejor dispersión de los sulfuros metálicos.

Posteriormente ^(12,13) encontraron que los sitios para HYD son bloqueados por el sulfuro de hidrógeno, siendo estos sitios iones de tungsteno, probablemente localizados en los vértices y bordes de las placas de WS_2 . Postularon que el níquel está colocado en las últimas capas de la estructura de WS_2 , entre capas de azufre adyacentes, debiéndose el efecto promotor a un incremento en la concentración electrónica de las láminas de WS_2 , lo que a su vez produce un aumento en el número de iones de tungsteno activo en la superficie.

Ng y Hercules ⁽¹⁴⁾ analizaron la superficie de catalizadores $NiW/\gamma-Al_2O_3$ en los estados oxidado y sulfurado utilizando espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) hallando que el níquel está presente en la superficie del catalizador como $NiAl_2O_4$, mientras que el tungsteno forma una monocapa de un complejo estable de interacción con el soporte $\gamma-Al_2O_3$. Encontraron que especies Ni_2O_3 se encuentran dispersas sobre la monocapa de tungsteno y al efectuar la reducción estas especies se reducen a Ni^0 , mientras que las especies de tungsteno no son fácilmente reducibles. Determinaron que la sulfuración es más rápida a altas temperaturas y a altas concentraciones de H_2S en la corriente de sulfuración, formándose durante la misma NiS , Ni_2S_3 y WS_2 . En una caracterización posterior realizada por estos mismos investigadores con XPS, espectroscopía de láser Raman (LRS) y espectroscopía de difracción iónica (ISS) ⁽¹⁵⁾ se concluyó que el complejo de interacción está tetraédricamente coordinado, formándose especies de W en coordinación tetraédrica para contenidos de WO_3 entre 15 y 24 % en peso. Para contenidos superiores al 24% se forman cristales de WO_3 másico sobre la monocapa de tungsteno que son reducibles a W^0 contrastando con las especies de interacción que no son fácilmente reducibles a 550° C. Por último, se encontró que los iones níquel se incorporan dentro de la monocapa de tungsteno, desplazando una porción de las especies W de interacción.

En un estudio comparativo de actividad catalítica de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovidos por Co o Ni, De Beer y col. ⁽¹⁶⁾ resaltaron que el método de preparación y el promotor empleados son factores importantes. Scheffer y col. estudiaron el efecto del contenido del metal y de la temperatura de calcinación sobre las especies formadas en los catalizadores de $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en estado oxidado. Para ello utilizaron espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible ⁽¹⁷⁾ y reducción a temperatura programada ⁽¹⁸⁾. Encontraron que existe una fase superficial "NiWOAI" que se forma al incorporarse el Ni en el W superficial y que, a bajos contenidos de Ni y bajas temperaturas de calcinación, la mayoría del níquel está bajo la forma de "NiWOAI". Ya en un estudio anterior ⁽¹⁹⁾ se había observado que incrementando la temperatura de calcinación desde 600 hasta 700°C se induce la formación de especies de W y Ni bien dispersas sobre la superficie, pero provocando que el Ni que se encuentra debajo de la monocapa emigre al interior del soporte.

No es sino hasta el año de 1987 en que la revista *Catalysis Today* publica una edición especial dedicada a presentar los resultados de los estudios que, sobre el hidrot ratamiento catalítico en sulfuros de Ni y W soportados en Al_2O_3 , realizó el grupo científico francés de hidrot ratamiento. Esta publicación monográfica incluye siete trabajos que se mencionan a continuación, presentando así mismo las conclusiones a las que se llegaron:

a) Optimización de la composición del catalizador NiW por medio de estudios de actividad catalítica en reacciones de HYD, HDN y HDS. ⁽²⁰⁾ Se concluyó que los catalizadores no promovidos ($\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) presentan poca actividad catalítica para la HYD y la HDS como consecuencia del bajo grado de sulfuración que se presenta. En el caso de los catalizadores promovidos con níquel se encontró que la actividad catalítica en las tres reacciones aumenta con el incremento en el contenido de W, postulando además que con contenidos de 20.9% en peso de WO_3 y 3.17% en peso de NiO se obtienen los catalizadores óptimos para reacciones de HDS, así como que contenidos de 36.3% en peso de WO_3 y 4.43% de NiO son los óptimos para el caso de las reacciones de HDN e HYD.

b) Caracterización de los catalizadores, por medio de XPS, ISS, LRS y espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), para estudiar la naturaleza y estructura de las especies W superficiales.⁽²¹⁾ De los resultados obtenidos con FTIR parece que los grupos superficiales OH de la alúmina intervienen en el depósito de las especies tungstato. Se postula que durante la preparación del catalizador ocurre una reacción entre W-OH y Al-OH para formar W octaédrico y puentes Al-O-W con el soporte, para que posteriormente se de un rearrreglo formandose puentes W-O-W y Al-O-W. Por XPS e ISS encontraron que las especies de tungsteno depositadas sobre γ -Al₂O₃ se dispersan muy bien hasta contenidos correspondientes a una relación nW/nAl \cong 0.151 así como que el níquel se dispersa adecuadamente con contenidos de W menores al 40% en peso en los cuales se tiene una estructura tipo monocapa. Al introducir Ni en los catalizadores de W se favorece la formación de especies de politungstatos en perjuicio de las especies W tetraédricas aisladas, así como se previene la formación de WO₃ másico en altas cargas de tungsteno.

c) Estudio de la influencia de las condiciones de sulfuración sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores en reacciones de HYD, HDS y HDN; así como sobre su estructura superficial a través de su caracterización por XPS y por microscopía electrónica de alta resolución (HREM)⁽²²⁾. Se halló que a temperaturas mayores de los 500° C se da la sulfuración completa del W pero induciéndose, a la vez, un aumento lateral del cristal de WS₂ disminuyendo el número de posiciones necesarias en los bordes para la formación de la fase mixta "NiWS". Al observar que la actividad para la HYD no variaba con la temperatura de sulfuración como sucedía en el caso de las reacciones HDS y HDN, llevó a apoyar la hipótesis de diferentes centros catalíticos para las reacciones de hidrogenación y de hidrogenólisis. Este modelo de dos tipos de sitios de actividad catalítica había sido propuesto por Candia y col.⁽²³⁾ estableciendo que hay un tipo de sitio favorecido a altas temperaturas de sulfuración, con alta actividad intrínseca para HDS, y un segundo

tipo de sitio formado a bajas temperaturas de sulfuración, con alta actividad intrínseca para HYD.

d) Estudio "in situ" de los catalizadores durante el proceso de sulfuración por medio de caracterización por LRS.⁽²⁴⁾ En este trabajo se observó la presencia de especies intermedias de oxisulfuros y WS_3 antes de la sulfuración total, mientras que la única fase encontrada al efectuarse completamente la sulfuración fue el WS_2 . Así mismo se encontró que el NiS_2 se forma a bajas temperaturas de sulfuración, no observándose su presencia en los catalizadores después de la sulfuración completa, lo que llevó a concluir que este efecto es el resultado de la formación de la fase "NiWS", debido a que la fase WS_2 presenta alta afinidad por el Ni.

e) Determinación de la naturaleza y el número de sitios superficiales presentes en los catalizadores NiW/Al_2O_3 a través de quimisorción de CO y O_2 y de FTIR.⁽²⁵⁾ Se propuso que para contenidos de alrededor de 21% en peso de WO_3 existen dos tipos de centros de adsorción activos para HDS, apareciendo un tercer tipo para contenidos mayores de W. Se observó que estos centros son distintos a los existentes en los catalizadores WO_3/Al_2O_3 debido muy probablemente a la presencia de la fase "NiWS", lo que conduce a un mayor grado de reducción de los iones metálicos. Finalmente, de los resultados de quimisorción de CO se concluye que las reacciones de HDS y HDN se llevan a cabo en sitios con la misma funcionalidad mientras que la hidrogenación ocurre en centros diferentes.

f) Estudio de la acidez superficial Brønsted de los catalizadores sulfurados mediante adsorción de distintas bases.⁽²⁶⁾ Se encontró que las muestras calcinadas de los catalizadores tienen sitios ácidos tipo Lewis y tipo Brønsted pero tras la sulfuración no se detectan sitios con acidez Brønsted. Así mismo demostraron que los centros ácidos inducen una mayor actividad para el craqueo y la isomerización del 3-metil-pentano bajo las condiciones de HDS que los mismos catalizadores de craqueo, aunque con una selectividad del producto diferente.

g) Determinación de relaciones estructura-actividad catalítica como evidencia química de la existencia de dos tipos de sitios catalíticos para el hidrotratamiento de

compuestos aromáticos y heteroaromáticos.⁽²⁷⁾ Se mostró que la saturación de los anillos heteroaromáticos ocurre siempre primero antes que cualquier rompimiento de enlaces C-N, así como que las velocidades de hidrogenación e hidrogenólisis donde se encuentran involucrados aniones Csp^2-X ($X = NH_2, NHC_6H_5, OH, OC_6H_5, SH, SC_6H_5, F, Cl, Br$) están más influenciadas por la aromaticidad de estos anillos (deslocalización de electrones π) que por la basicidad del átomo de nitrógeno. Para reacciones de hidrogenólisis donde se presenta ruptura del enlace Csp^3-N , en ausencia de efectos estéricos, se encontró que la desnitrógenación depende de la basicidad del átomo de nitrógeno en relación directa.

En un estudio realizado por Saiprasad Rao y Murali Dhar⁽²⁸⁾ se correlacionaron las funcionalidades catalíticas de HDS e HYD con la quimisorción de O_2 a bajas temperaturas para catalizadores de W y NiW soportados en $Al_2O_3-SiO_2$. Observaron una relación lineal entre la cantidad de O_2 quimisorbido y la funcionalidad de HYD, mientras que para la funcionalidad de HDS la relación fue no lineal, indicándose que las dos funcionalidades catalíticas se originan en dos diferentes tipos de sitios.

Al realizar una investigación con XPS de modelos planos de NiW/ Al_2O_3 en estado oxidado⁽²⁹⁾ Horrell y Cocke encontraron que la adición de una pequeña cantidad de níquel incrementa considerablemente la cantidad de especies tungstato superficiales. El níquel migra hacia el interior del soporte a altas temperaturas de calcinación, mientras que el tungsteno se redistribuye en la superficie. Así mismo, existe una competición entre Ni y W por los sitios de interacción a bajas temperaturas de calcinación habiendo una preferencia hacia la fuerte interacción con el tungsteno y un amontonamiento del mismo al agregar un exceso de níquel.

En una investigación comparativa para actividad en reacción de HDS de tiofeno entre sistemas catalíticos de CoMo, NiMo y NiW soportados en alúmina⁽³⁰⁾ se concluyó que el sistema NiW presenta una mayor actividad para la etapa de HYD, habiendo una adsorción relativamente débil de tiofeno y H_2S comparado con

los otros dos sistemas catalíticos. Así mismo, el H_2 se adsorbió en mayor cantidad para el sistema NiW.

Scheffer y col. realizan un estudio ⁽³¹⁾ de catalizadores NiO, WO_3 y NiO- WO_3 soportados en alúmina, concluyendo que. i) La sulfuración del catalizador NiO/ Al_2O_3 comienza a temperatura ambiente y continua hasta los 1200 K. Los iones de Ni en las capas superficiales del soporte se sulfuran a lo largo de todo el intervalo de temperaturas. Para altas cargas de Ni se presenta una fase dispersa de NiO la cual se sulfura completamente debajo de los 610 K. ii) El catalizador WO_3/Al_2O_3 es difícil de sulfurar debido al efecto estabilizador de las ligaduras W-O-Al con el soporte. iii) En los catalizadores NiO- WO_3/Al_2O_3 la presencia del Ni aumenta la sulfurabilidad del W. Además se forma una nueva fase NiWOAl que presenta un máximo de sulfuración a NiWS para un contenido de Ni de alrededor de 2 átomo/nm².

Respecto a la reacción de HDN, en varios trabajos ^(32,33,34) se ha hallado que los catalizadores NiW tienen generalmente una mayor actividad catalítica para la reacción de HDN que los catalizadores NiMo, siendo importante investigar la cinética de HDN de compuestos de nitrógeno en competición, debido a que esta depende no solo en la reactividad intrínseca de la molécula, sino también en su adsorbilidad. Fue por ello que Moravek y col. ⁽³⁵⁾ se abocaron a realizar un trabajo donde se compararía la competencia por los sitios activos de tres parejas de compuestos de nitrógeno: pirrol/piridina, pirrolidina/piperidina y n-butilamina/n-pentilamina. El catalizador NiW más activo alcanzó casi la misma actividad para HDN de pirrol que el catalizador NiMo estándar. Mientras que en reacción competitiva con piridina, la HDN del pirrol se inhibe en mucho mayor medida para el catalizador NiW que en el catalizador estándar NiMo, debido a la pobre adsorbilidad del pirrol comparada con los demás compuestos de nitrógeno.

1.2 SOPORTE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ PARA CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO.

Un primer trabajo donde se comenzó a comparar a la alúmina y a la titania como soportes de catalizadores de hidrotratamiento fue el de Chan y col.⁽³⁶⁾ que mediante un estudio "in situ" con LRS de WO_3 , MoO_3 y V_2O_5 soportados en TiO_2 y Al_2O_3 observaron que las fases óxidas de los metales están presentes sobre el soporte como especies de óxidos superficiales altamente dispersas y enlazadas a la superficie del soporte.

En otro estudio comparativo, Ng y Gulari⁽³⁷⁾ escogen a la titania para compararla con la alúmina por ser un soporte de fuerte interacción; caracterizaron ambos soportes con LRS e IRS en función de las variables de preparación. Con algunas excepciones, encontraron que la estructura del Mo en la superficie de la titania es bastante similar a la que se presenta en la superficie de la alúmina, además de que la adsorción de molibdatos fue bastante uniforme en el TiO_2 , existiendo grandes fuerzas de interacción entre el soporte y las especies superficiales de Mo. Sin embargo, y a diferencia del caso de la Al_2O_3 , la interacción entre Mo y el promotor Co no dependió del orden de impregnación. Establecen que, si una interacción más fuerte entre el soporte y el Mo tiene un papel importante en determinar la dispersión de las especies activas en monocapas, entonces se esperaría observar un incremento en la actividad de HDS para Mo/TiO_2 respecto a $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$. Es por ello que realizan un estudio comparativo entre estos dos catalizadores⁽³⁸⁾ para actividad y selectividad en HDS de tiofeno, encontrando que efectivamente los catalizadores soportados en TiO_2 con baja carga metálica fueron los más activos, aunque contrariamente a lo que sucede con los catalizadores soportados en Al_2O_3 y carbono la promoción con Co incrementa modestamente la actividad. Del estudio de selectividad concluyen que en la titania los sitios para HYD son diferentes de aquellos donde se efectúa la hidrogenólisis, dependiendo su distribución del tipo de especies molibdato presentes en la superficie de TiO_2 .

Con el objeto de encontrar si la naturaleza del soporte afecta a la dispersión final de los ingredientes activos, teniendo una influencia benéfica en la dispersión en los bordes de MoS_2 , provocando una cobertura máxima de los mismos y una promoción máxima, Ramírez Solís y col.⁽³⁹⁾ estudiaron catalizadores de Mo y CoMo soportados en Al_2O_3 , TiO_2 , y en un soporte mixto de Al_2O_3 - TiO_2 , caracterizándolos con XPS y HREM y midiendo su actividad catalítica para HDS. De los resultados obtenidos concluyeron que la actividad catalítica por átomo de Mo fue mayor para los catalizadores Mo y CoMo soportados en TiO_2 , pero el efecto sinérgico fue mayor para los catalizadores soportados en Al_2O_3 . Así mismo, deshecharon la idea de que la causa principal de las grandes diferencias en actividad entre los catalizadores soportados en TiO_2 y en Al_2O_3 sea un efecto electrónico, puesto que no se hallaron cambios significativos en las energías de enlace del Mo soportado tanto en TiO_2 como en Al_2O_3 . Las diferencias en actividad y en efecto sinérgico fueron explicados por los resultados de HREM, los cuales indicaron que la longitud y altura de los cristales disminuyen en TiO_2 respecto a los soportados en Al_2O_3 . Por su parte, el promotor, Co, afecta más la disminución de la longitud del cristal que el número de capas por cristal, siendo este efecto más pronunciado en TiO_2 .

Otro estudio comparativo fue el realizado por Okamoto y col.⁽⁴⁰⁾ que realizaron la caracterización de catalizadores $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ en su estado sulfurado por medio de LRS, XPS, IRS y espectroscopía de desorción térmica (TDS) de NO, así como reacciones de HDS e HYD. Los resultados de LRS y de XPS indicaron que los catalizadores $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurados consisten de fases tipo MoS_2 y especies Mo(V), mientras que los catalizadores $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ fueron completamente sulfurados a fases tipo MoS_2 . Además, se demostró, a partir de los resultados de TDS de NO, que existen al menos dos sitios completamente diferentes de adsorción de NO cuya fracción depende tanto de la carga de Mo, como del soporte. Una clase de estos sitios identificados se correlacionó linealmente con la actividad de HYD de butadieno, en tanto que, para la reacción de HDS, se obtuvieron correlaciones parabólicas entre la actividad y la adsorción de NO sugiriéndose por ello que los

centros activos para efectuar la HDS son sitios duales. Finalmente, propusieron que las interacciones de MoS₂-soporte tienen un efecto negativo en la HDS ya que los catalizadores soportados en TiO₂ presentaron mayor actividad que los soportados en Al₂O₃.

Una de las primeras publicaciones donde se estudia la integración de los óxidos de titanio y de aluminio para conformar un soporte catalítico mixto para reacciones de hidrotreatmento fue el de Nishijima y col. ⁽⁴¹⁾ quienes estudiaron al molibdeno sobre diversos soportes (entre ellos óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ y TiO₂-ZrO₂) a través de caracterización por XPS y LRS y efectuando reacciones de hidrocrackeo (HC) e HYD. Hallaron que el TiO₂ presentaba la mayor actividad para HC respecto a los demás óxidos simples mientras que la Al₂O₃ tenía la mayor actividad de HYD. Así mismo se observaron mayores actividades de HC para el soporte mixto TiO₂-Al₂O₃ respecto a las de los óxidos simples, lo cual indicó un efecto sinérgico de ambos componentes del soporte, aunque no haya habido este mismo efecto para HYD. Por último, el soporte TiO₂-Al₂O₃ dio mayor actividad de HDN de destilados medios que la alúmina.

Una segunda investigación fue la realizada por Stranick y col. ⁽⁴²⁾ quienes encontraron que, a mayor porcentaje de TiO₂ se tenga en el soporte mixto, se disminuye la formación de Co₃O₄ y de Co(II) coordinado tetraédricamente, favoreciéndose así mismo la formación de una fase superficial de mayor interacción, CoTiO₃; sin embargo, la adición de la TiO₂ disminuyó la actividad catalítica de HYD lo que fue atribuido al bloqueo de sitios activos que resulta de la migración de especies de titanio reducidas. Otro estudio con un soporte de Al₂O₃ modificado con TiO₂ fue el realizado por Zhaobin y col. ⁽⁴³⁾ utilizando al molibdeno como metal activo. En base a los resultados que obtuvieron de XPS y de reducción a temperatura programada (TPR), encontraron que el tipo de especies Mo⁶⁺ depende en gran medida de la cubierta de TiO₂ sobre la Al₂O₃, mejorándose la concentración atómica superficial de Mo cuando la mayor parte de la red superficial de la Al₂O₃ estaba ocupada por TiO₂, promoviéndose, además la reducción del Mo a una

valencia mucho menor. Así mismo, los soportes de alúmina modificados con TiO_2 mejoran la actividad primaria de HDS del catalizador sin alterar la actividad de HYD.

Recientemente Ramírez Solís y col.⁽⁴⁴⁾ prepararon soportes de $TiO_2-Al_2O_3$ por coprecipitación impregnándolos con Mo. En los soportes preparados se presentaron interacciones entre la TiO_2 y la Al_2O_3 , siendo sus propiedades superficiales diferentes a las de una mezcla mecánica de los dos óxidos. Se encontró la presencia de sitios ácidos tipo Lewis y tipo Brønsted, incrementándose su número a altos contenidos de TiO_2 . La comparación de la actividad con las medidas de acidez sugiere una correlación entre la actividad de HDS y el número de sitios ácidos en el soporte que afectan tanto la dispersión durante el paso de impregnación como la reactividad de los sitios MoS_2 .

En la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) del Depto. de Ingeniería Química de la UNAM, se han realizado estudios sobre el mejor método de preparación de los óxidos mixtos $TiO_2-Al_2O_3$ ^(45,46) así como de los catalizadores soportados en los mismos⁽⁴⁷⁾, con el fin de obtener catalizadores más activos y resistentes a los procesos de hidrotratamiento de los crudos del petróleo.

En un estudio se prepararon catalizadores de Mo y NiMo soportados en óxidos mixtos de $TiO_2-Al_2O_3$ ⁽⁴⁸⁾ tanto por el método sol-gel como por el método tradicional a partir de los óxidos simples, siendo probados para la reacción de HDS de tiofeno con los siguientes resultados: i) Los óxidos mixtos obtenidos por sol-gel tuvieron mayor área superficial y mayor acidez que las presentadas por las mezclas mecánicas de los óxidos simples. ii) Los catalizadores Mo y NiMo soportados sobre óxidos mixtos sol-gel presentan una mayor actividad catalítica para HDS de tiofeno que los catalizadores soportados sobre las mezclas mecánicas de los óxidos simples.

También se prepararon catalizadores W y NiW soportados en óxidos mixtos $TiO_2-Al_2O_3$ ⁽⁴⁹⁾; los soportes se sintetizaron por el método sol-gel con diferentes proporciones de titania y de alúmina, probándose su actividad en las reacciones de

HDS de tiofeno e HYD de ciclohexeno con las siguientes conclusiones. I) Se encontró que para una relación de soporte igual a 0.7 de titanía se tenía la mayor área superficial, siendo esta casi el doble que la de un soporte preparado con óxidos simples. ii) Para la reacción de HDS de tiofeno se encontró que para los catalizadores de W sobre los soportes con 0.7 de titanía se tiene la mayor actividad catalítica, lo que se debe quizá a la mejor dispersión de la fase activa, WS_2 , a bajos contenidos de alúmina. iii) En los catalizadores promovidos con níquel se encontró que este incrementa apreciablemente la actividad específica por átomo de W. iv) Para la reacción de HYD de ciclohexeno la mayor actividad catalítica se obtuvo para los catalizadores NiW sobre óxidos mixtos con relación molar $TiO_2 / TiO_2 + Al_2O_3$ de 0.5.

En una preparación de catalizadores W y NiW por impregnación de las tiosales sobre óxidos mixtos $TiO_2-Al_2O_3$ ⁽⁵⁰⁾ la actividad específica para HDS de tiofeno fue mayor para los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos con una relación molar de $TiO_2 / (Al_2O_3 + TiO_2)$ igual a 0.95.

Finalmente en un trabajo realizado con catalizadores de W soportados en óxidos mixtos titanía-alúmina preparados por el método sol-gel ⁽⁵¹⁾, se obtuvo el mayor grado de reducibilidad para el catalizador con un contenido de titanía en el soporte de 50%.

Vermaire y van Berge ⁽⁵²⁾ prepararon catalizadores WO_3/Al_2O_3 y WO_3/TiO_2 por el método de adsorción al equilibrio de oxianiones metálicos, caracterizándolos por TPR. Sus resultados apuntaron hacia el hecho de que la reducción del WO_3 en la TiO_2 (anatasa) toma lugar en dos pasos bien diferenciados: $W^{6+} \rightarrow W^{4+} \rightarrow W^0$. Durante la reducción, la TiO_2 cambia de la fase anatasa a la fase rutilo. En ambas fases se tiene prácticamente la misma longitud del enlace metal-oxígeno, como WO_2 , pudiéndose de esta forma facilitar y estabilizar a los iones W^{4+} . En cambio, no se observó esta reducción por etapas en la Al_2O_3 debido a que la alúmina tiene un

efecto estabilizador únicamente de los iones W^{6+} no pudiendo hacer lo mismo con los estados intermedios de oxidación del tungsteno

A través de la caracterización de un catalizador WO_3/TiO_2 , Busca y col. ⁽⁵³⁾ concluyeron que el WO_3 inhibe la sinterización inicial de TiO_2 en fase anatasa, así como la transición de la fase anatasa a rutilo, teniéndose como resultado una alta estabilidad térmica del sistema. Las especies de óxido de tungsteno, en catalizadores con baja carga de W, consisten de complejos superficiales con sólo un oxígeno enlazado (wolframilos), los cuales están coordinadamente insaturados, pudiendo actuar como sitios ácidos fuertes tipo Lewis. Finalmente, este sistema catalítico mostró propiedades redox asociadas con la reducibilidad del W^{6+} .

1.3 EFECTO DEL FÓSFORO COMO MODIFICADOR EN CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO.

En un primer trabajo ⁽⁵⁴⁾ López Agudo, López Cordero, Fierro y col. encontraron que al aumentar la cantidad incorporada de fósforo, ya fuera por impregnación simultánea o por impregnación sucesiva de H_3PO_4 y sal de molibdeno, a un catalizador MoO_3/Al_2O_3 , se provoca un incremento de la fracción reducible de Mo coordinado octahédricamente, ya sea en multicapas de molibdato o como pequeños cúmulos de MoO_3 . Este fenómeno se vio favorecido cuando la alúmina fue impregnada previamente con H_3PO_4 . Así mismo, estos cambios inducidos por el fósforo aumentan notoriamente la actividad de HYD de los catalizadores en estado reducido. Estudiaron también la estructura y dispersión de las fases sulfuradas del catalizador MoO_3/Al_2O_3 , por medio de IRS de NO adsorbido y XPS ⁽⁵⁵⁾, observaron varios fenómenos: i) El incremento del contenido de P provocó un descenso de la cantidad de NO adsorbido y un aumento del tamaño de las placas de MoS_2 . ii) Cuando se impregnó el P al soporte previo a la incorporación del metal activo, se obtuvo un enriquecimiento de Mo en la superficie externa de las partículas catalíticas. iii) No hubo evidencia de la existencia de interacciones de P-Mo. Por

otro lado, el efecto promotor del fósforo en reacciones de HDS de tofeno e HYD de butenos lo asociaron a los cambios que éste produce en la distribución superficial del Mo, ya sea en el tamaño y contorno de los cristales de MoS_2 o bien en el tipo de sitios superficiales coordinadamente insaturados. Estudiaron así mismo los cambios que el P induce únicamente sobre el soporte, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por medio de DRX, microscopía electrónica de barrido (SEM) y mediciones de migración electroforética⁽⁵⁶⁾. Al tratar la alúmina con ácido fosfórico en medio acuoso, se observó una solubilización parcial de cationes Al^{3+} , los cuales precipitaron como AlPO_4 durante el secado, además de que hubo un desmoronamiento de grandes agregados de AlPO_4 , los cuales se esparcieron como pequeños grupos en la Al_2O_3 remanente. Para contenidos de hasta 2.5% en peso de P_2O_5 (1 % en peso de P), el P permanece disperso homogéneamente en la superficie de la alúmina, posiblemente en forma de una monocapa, mientras que a altas cargas (~ 12% en peso P_2O_5) aparecieron especies fosfato pobremente dispersas aunque no se detectaron estructuras AlPO_4 cristalinas. Así mismo, obtuvieron evidencia a través de TPR, LRS y XRD⁽⁵⁷⁾ de que la impregnación de H_3PO_4 en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, antes de la incorporación del molibdato, induce la formación de especies cristalinas de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y MoO_3 .

En un trabajo más reciente de estos mismos investigadores⁽⁵⁸⁾ estudiaron un sistema catalítico menos complejo, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, para entender la participación directa del P en la estructura de los sitios activos del soporte, auxiliándose con BET, DRS, TPR, SEM y XPS. La incorporación del P en estos catalizadores aumentó la distribución no homogénea del Ni, sobre todo cuando se añadió el P al soporte antes que el Ni. No se halló evidencia de la formación de fases fosfato de níquel, aunque la reducción previa de Ni^{2+} a Ni^0 promovió la reducción de una parte del AlPO_4 superficial. La presencia de P en este catalizador promovió simultáneamente la reacción de HDS de gasóleo y la HDN de piridina, observándose un mayor efecto sobre la HDN respecto a la HDS, lo cual asociaron con la formación de nuevos sitios activos, muy probablemente grupos AlPO_4 ácidos. Estos resultados concordaron con aquellos reportados previamente en la literatura, donde se

manifestaba que la presencia del P incrementa la afinidad catalítica por la quinoleína⁽⁵⁹⁾, que además de promover efectos estructurales y de dispersión, el P tendría una influencia directa en los sitios activos, particularmente en las reacciones de HDN, a través de sitios asociados con fosfatos^(60,61) o por reemplazamiento directo de algunas especies sulfuro por especies tipo fosfuro⁽⁶²⁾.

Otros dos investigadores que han mostrado interés en este tema, encabezando diversas publicaciones, son Paulina Atanasova y Todor Halachev del Instituto de Cinética y Catálisis de Bulgaria; en dos primeros trabajos^(63,64) determinaron que, en catalizadores NiMo/Al₂O₃, la función del P es mejorar la dispersión de los metales promotor (Ni) y activo (Mo) creando de esta forma un mayor número de las especies oxídicas precursoras de la fase activa Ni-Mo-S, estableciendo además una correlación entre las dispersiones de Ni y de Mo y la actividad de HDS. Para el sistema P-Ni-Mo/Al₂O₃, y en base a resultados de IRS, indicaron que el efecto promotor del fósforo para HDS es la formación de isopolícompuestos (AlPO₄) y de heteropolícompuestos (P-Ni-Mo), debiéndose la estabilización de los mismos a una optimización de la acidez superficial. Un siguiente trabajo⁽⁶⁵⁾ fue analizar datos de XPS con respecto a la distribución de P, Ni y Mo después de aplicar el tratamiento térmico (ya que éste juega un papel importante en la formación de sitios activos) y la extracción con agua (esta técnica permite distinguir ciertos compuestos superficiales y remover especies solubles en agua) al catalizador P-Ni-Mo/Al₂O₃. Hallaron que solo una pequeña parte del P participa en la formación de heteropolícompuestos solubles en agua, siendo esta cantidad constante sin importar el contenido de P en las muestras. La máxima dispersión del Mo, cercana a una distribución de monocapa, se observó en muestras con un contenido de 2.7 a 4.2 % en peso de P₂O₅ (1.2 a 1.8 % en peso de P). Además, la calcinación de las muestras aumenta la dispersión del Mo y disminuye la del Ni, aunque el fósforo impide de manera bastante efectiva la difusión del Ni al interior del soporte cuando se encuentra en cantidades de 1.4% en peso.

En los EE. UU. de América, Lewis y Kydd estudiaron el mecanismo de adsorción del ácido fosfórico en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auxiliándose con IRS⁽⁶⁶⁾. Hallaron que el ácido fosfórico reacciona con los hidroxilos de la alúmina en una reacción ácido-base durante el proceso de impregnación excepto con los más básicos; estos últimos incluso aumentan a una intensidad máxima alrededor de 1% en peso de P. A altas cargas de P, el ácido fosfórico reacciona no sólo con Al-OH superficial sino también con grupos P-OH, formando especies polifosfato superficiales. Por estudios catalíticos determinaron que cualquier acidez de Brønsted que pueda desarrollarse por la adición de H_3PO_4 a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es demasiado débil como para lograr el craqueo de cumeno en grandes proporciones. En un trabajo posterior⁽⁶⁷⁾ estudiaron la promoción del P en catalizadores NiMo/Al₂O₃. Al encontrar que la impregnación de P antes de las especies metálicas conduce a catalizadores más activos para HDS e HC, sugirieron un doble efecto promocional del fósforo: uno es que el P incrementa tanto la dispersión y la reducibilidad/sulfurabilidad de las especies molibdato y el segundo es que aumenta la cantidad de Ni disponible para formar la fase activa en reacciones de HDS, Ni-Mo-S, impidiendo la formación de aluminato de níquel. Al probar estos catalizadores en reacciones de HDS, HYD y HDN, efectuadas simultáneamente, de gasóleo y combustóleo encontraron que las máximas actividades se dan para los catalizadores con contenidos de fósforo de entre 1 y 3% en peso.

En mediciones realizadas de actividad catalítica para la reacción de HDS con catalizadores sulfurados de Co y Co-Mo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a presión atmosférica⁽⁶⁸⁾, se encontró que la presencia de fósforo no afectó esta actividad. De estudios de XPS se infirió que el fósforo mejora la dispersión de la fase cobalto en el precursor en estado oxidado, mientras que en el estado sulfurado no se presenta un aumento de la misma.

En un estudio por HRTEM de catalizadores sulfurados de Mo soportados en alúmina y modificados con varias cantidades de fósforo⁽⁶⁹⁾, se encontró que para contenidos de P₂O₅ mayores al 4% en peso, en catalizadores con baja carga de Mo,

se promueve la formación de capas de MoS_2 cuando el fósforo y el molibdeno se impregnan simultáneamente. Por el contrario, cuando la adición del fósforo es previa a la impregnación del Mo se produce un mayor apilamiento de los cristales de MoS_2 y se promueve la formación de partículas de MoO_3 parcialmente sulfuradas. En los catalizadores con altos contenidos de Mo la adición del fósforo previene la aglomeración de partículas de MoS_2 , efecto que se refuerza con una alta temperatura de sulfuración ($\approx 400^\circ\text{C}$).

En otra investigación se estudio la influencia del fósforo en la estructura y en las actividades de HDS y HDN de catalizadores $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁷⁰⁾, utilizando para la caracterización de los mismos XPS y TPR para el estado oxidado y HRTEM para el estado sulfurado. Los resultados de TPR indicaron que la adición del fósforo incrementa la cantidad de las especies tungsteno que son más fácilmente reducibles, como son los politungstatos octaédricos. Las micrografías de HRTEM mostraron, a su vez, que al incrementar el contenido de fósforo la dimension lateral de las estructuras WS_2 no varió de forma significativa, mientras que el número de apilamientos aumentó claramente. Por otro lado la actividad de las reacciones de HDS y HDN se incrementó notablemente al aumentar el contenido de fósforo, siendo esta promoción mayor para HDS que para HDN.

Halachev, Atanasova y López Agudo junto con otros investigadores estudian el sistema catalítico $\text{P-Ni-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$, comenzando con un primer trabajo⁽⁷¹⁾ donde estudiaron el efecto de la concentración de P y del método de preparación sobre la actividad de este sistema catalítico para la reacción de HDS. Observaron que, en general, los catalizadores donde el P fue impregnado al soporte antes que los metales, fueron más activos que aquellos donde se impregnó el P simultáneamente con los metales. El espectro de IR de NO adsorbido de los catalizadores impregnados sucesivamente (primero el P y luego los metales) indicó que en presencia del P cambió el número de sitios accesibles para la adsorción de NO. En un trabajo más reciente⁽⁷²⁾ procedieron a estudiar la influencia de la concentración del fósforo y del procedimiento de preparación sobre la estructura y

dispersión de los compuestos formados en catalizadores $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$, utilizando DRS, IRS y XPS. Concluyeron que la introducción del fósforo impide la formación de la fase NiAl_2O_4 , incrementando la cantidad de iones Ni^{2+} octaédricos en la forma óxida de las muestras. Este efecto es mayor cuando el fósforo se introduce primero en la red de alúmina que cuando es impregnado simultáneamente con Ni y W, además de que, para el primer caso, se presenta mayor actividad HDS. Se presentó formación de AlPO_4 , independientemente del método de preparación. El incremento del contenido de fósforo en las muestras conduce a un aumento en el grado de polimerización de especies de W a través de enlaces W-O-W, aumentando, así mismo, el tamaño de partícula de las especies de W, cambiando, por lo tanto, la dispersión de los componentes activos.

En cuanto a la incorporación de P a TiO_2 solamente se encontró en la literatura el trabajo de Hadjiivanov y col.⁽⁷³⁾, quienes estudiaron el efecto modificador del fósforo en titanía fase anatasa, utilizando IRS, XPS y microscopía electrónica. Establecieron que los aniones fosfato están fuertemente enlazados a la superficie de la anatasa, siendo estables aún a la temperatura de transición de fases anatasa-rutilo. Los sitios activos para la adsorción de fosfato son los grupos hidróxilo y los sitios ácidos tipo Lewis de la superficie de la anatasa, permaneciendo libres los iones Ti^{4+} coordinadamente insaturados, los cuales exhiben una acidez tipo Lewis débil.

**CAPITULO II.
DESARROLLO EXPERIMENTAL**

2.1 CATALIZADORES NiW / TiO₂-Al₂O₃ -P(x).

Cabe destacar que los catalizadores empleados para desarrollar el presente trabajo de investigación fueron preparados por el Sr. José Angel Ojeda Nava como parte de su trabajo de tesis de Licenciatura, que lleva por título "Preparación y caracterización de catalizadores NiW/Al₂O₃-TiO₂-P(X) bajo la supervisión del Dr. Adrián Benítez Patricio. Así mismo, Ojeda Nava realizó la caracterización de dichos catalizadores a través de las siguientes técnicas:

- Acidez superficial con n-butilamina.
- Area superficial (BET).
- Difracción por rayos-X. (DRX).
- Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).
- Microscopía electrónica de alta resolución (HREM).
- Reducción a temperatura programada (TPR).
- Espectroscopía Raman - FTIR (Fourier Transform Infra Red)

A continuación se hace una mención breve de la forma en que fueron preparados los catalizadores y de algunas características de los mismos.

2.1.1 METODO DE PREPARACION

A) SOPORTES

Los soportes catalíticos fueron preparados por el método sol-gel a partir de los isopropóxidos de aluminio (IPA) y de titanio (IPT), usándose alcohol n-propílico como disolvente. Se prepararon dos soportes que difirieron entre sí por la relación molar titania-alúmina (R), establecida como sigue:

$$R = \frac{\text{moles de TiO}_2}{\text{moles de TiO}_2 + \text{moles de Al}_2\text{O}_3}$$

Se nombró como serie I a los catalizadores con una $R = 0.50$ en el soporte y como serie II a los catalizadores con una $R = 0.95$ en el soporte.

Estas relaciones molares para el soporte mixto de óxidos de titanio y de aluminio se seleccionaron en base al trabajo que se ha realizado previamente en la UNICAT de la Facultad de Química de la U.N.A.M.. Así, Gutiérrez Alejandre en su trabajo de tesis de Licenciatura ⁽⁴⁹⁾ encontró que en catalizadores de NiW depositados sobre soporte mixto de titania y alúmina, la mayor actividad catalítica de hidrogenación se tiene para una relación en el soporte (R) de 0.50. En cuanto al soporte con una R de 0.95, Absalón Vasco, también en su trabajo de tesis de Licenciatura ⁽⁵⁰⁾, estudió catalizadores NiW soportados en óxidos mixtos de aluminio y de titanio encontrando que la mayor actividad catalítica para HDS se presentaba para el catalizador con una relación molar (R) de 0.95.

La preparación de los soportes consta de cuatro etapas: a) Preparación de los alcóxidos metálicos a partir de los isopropóxidos; b) Hidrólisis para formar el sol de los hidróxidos; c) Secado para eliminar el agua contenida en los poros o adsorbida físicamente en la superficie; y d) Calcinado para obtener los óxidos de aluminio y titanio.

Una vez obtenidos los soportes se procedió a modificarlos con fósforo de forma que cada serie de soportes tuviera tres cantidades distintas como porcentaje de fósforo en peso a saber: 0.0, 1.5 y 2.0. A este porcentaje de fósforo se le llamara en adelante %P. Las cantidades a añadir se seleccionaron a partir de lo que se encontró en la literatura:

i) Se ha encontrado que para un 2.5% en peso de P_2O_5 (1.1%P) en alúmina, el fósforo se encuentra disperso en una monocapa ⁽⁵⁶⁾.

ii) En catalizadores NiMo/ Al_2O_3 modificados con fósforo se obtuvo la máxima dispersión de molibdeno para contenidos de 2.7 a 4.2% en peso de P_2O_5 (1.2 a 1.8 %P). Con 1.4 %P en el soporte se presenta el mayor impedimento de difusión de níquel al interior del soporte ⁽⁶⁵⁾.

iii) Para catalizadores NiMo/Al₂O₃ se obtuvo el máximo de actividad para HDS, HDN e HYD con contenidos de entre 1 y 3 %P ⁽⁶⁷⁾

La metodología seguida para modificar los soportes fue: a) Impregnación del soporte con una solución de H₃PO₄ a un pH de 1 0; b) Maduración con el propósito de lograr una concentración de sal uniforme en el soporte; c) Secado para eliminar el agua contenida en los poros o adsorbida en la superficie del soporte modificado; d) calcinado para lograr la interacción del fósforo con la red superficial del soporte

B) CATALIZADORES

Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación simultánea. La impregnación consiste en depositar y dispersar una cantidad determinada de metal sobre la superficie del soporte ya preparado y modificado. Se dice que es simultánea por el hecho de que se incorporan al mismo tiempo los metales promotor y activo (Ni y W respectivamente) como sales diluidas en una misma solución. La cantidad de solución a preparar se establece a partir del volumen de poros que tenga el soporte modificado; la cantidad de sales a diluir se calcula a partir del área superficial del soporte modificado, de forma tal que se obtenga una cantidad específica de átomos de metal por unidad de área superficial (nm²). Así mismo, en todos los catalizadores se mantuvo constante la relación atómica níquel-tungsteno (r) definida como:

$$r = \frac{\text{átomos Ni/nm}^2}{\text{átomos Ni/nm}^2 + \text{átomos W/nm}^2} = 0.32$$

Los pasos que se realizaron para la preparación de los catalizadores fueron los siguientes: a) Impregnación del soporte modificado con una solución de metatungstato de amonio ((NH₄)H₂W₁₂O₄₀) y de nitrato de níquel ((NiNO₃)₂·6H₂O); b) Maduración de forma que la solución penetre en la mayor cantidad posible de poros; c) Secado para eliminar el exceso de agua; d) Calcinación de forma que se

obtengan los óxidos de los metales promotor y activo. Estos óxidos son los precursores de los sulfuros metálicos que son la forma activa cuyo efecto se estudia en el presente trabajo de investigación.

2.1.2. CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES

Es muy oportuno establecer la nomenclatura que se dará a los seis catalizadores con los que se llevó a cabo este estudio. Se mencionó anteriormente que se tienen dos series de soportes con una R de 0.50 y 0.95 respectivamente. También se puntualizó que cada serie iba a estar modificada con fósforo en tres cantidades diferentes: 0.0, 1.5 y 2.0 % en peso. Finalmente se estableció que la relación atómica (r) de Ni y W se mantuvo constante e igual a 0.32 en todos los casos. Por lo que a cada catalizador se le identificará por la relación molar alúmina-titania del soporte (R) y la cantidad de fósforo en peso agregada en el mismo (%P), como se muestra en la tabla III que se presenta a continuación:

% P	R=0.50 (serie I)	R=0.95 (serie II)
0	NiWR50%P(0.0)	NiWR95%P(0.0)
1.5	NiWR50%P(1.5)	NiWR95%P(1.5)
2	NiWR50%P(2.0)	NiWR95%P(2.0)

Tabla III. Nomenclatura de los catalizadores utilizados

En la tabla IV se muestran las propiedades físicas de los catalizadores utilizados. Estas fueron determinadas por Ojeda Nava en su tesis a través de las distintas técnicas de caracterización mencionadas al principio de este capítulo.

En esta tabla se puede apreciar que la serie I tiene, a cualquier cantidad de fósforo añadida, una mayor área superficial que la serie II, debido a que esta última prácticamente consiste sólo de titania, especie que presenta un área superficial menor que la alúmina en estado puro.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Catalizadores	Area superficial (m ² /g)	Ni (átomos/nm ²)	W (átomos/nm ²)	r
NiWR50%P(0.0)	218.34	5.16	10.97	0.32
NiWR50%P(1.5)	216.64	5.16	10.97	0.32
NiWR50%P(2.0)	220.94	5.16	10.97	0.32
NiWR95%P(0.0)	40.03	1.19	2.54	0.32
NiWR95%P(1.5)	35.29	1.19	2.54	0.32
NiWR95%P(2.0)	32.48	1.19	2.54	0.32

Tabla IV. Características físicas de los catalizadores utilizados

2.2 ESQUEMAS DE REACCION

2.2.1 HIDRODESULFURACION (HDS) DE TIOFENO

En la figura 2 se presenta un esquema global para representar los mecanismos de reacción, propuestos en la literatura, para la hidrodeshulfuración del tiofeno.

Para esta reacción se va a determinar el grado de conversión de tiofeno, a través del análisis con un analizador de azufre y nitrógeno Antek 7000, por medio de la siguiente ecuación:

$$\%X_{HDS} = \frac{N_S^E - N_S^S}{N_S^E} * 100$$

Donde:

N_S^E = Moles de tiofeno que entran al sistema por hora

N_S^S = Moles de tiofeno que salen del sistema por hora

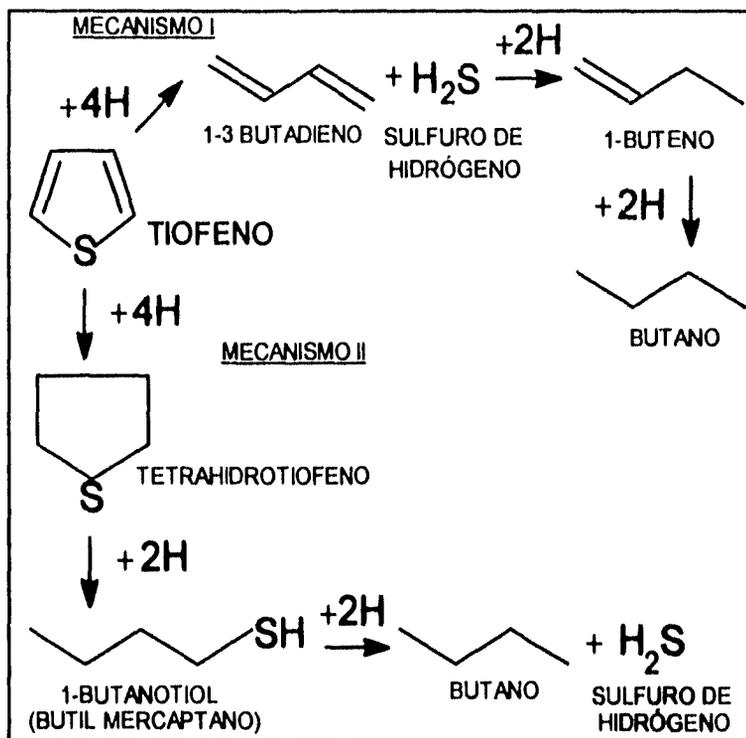


Figura 2. Esquema de dos mecanismos de reacción propuestos para la hidrodesulfuración del tiofeno. (Ref. 74)

En la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno no fue posible averiguar cuál mecanismo de reacción se sigue para el presente caso de estudio debido a que los diversos subproductos (sulfuro de hidrógeno, 1-butanotiol, butadieno, butenos y butano) salen del sistema como gases, sin que el sistema de reacción este acondicionado para tomar muestra de los gases de salida. Así mismo, la columna del cromatógrafo que se dispuso para realizar el presente trabajo no sirve para detectar compuestos ligeros o gases. Se observó que los subproductos gaseosos salen todos en el mismo pico.

2.2.2 HIDRODENITROGENACION (HDN) DE QUINOLEINA

En la figura 3 se presenta un esquema global para representar los mecanismos de reacción, propuestos en la literatura, para la hidrogenación de la quinoleína.

Para esta reacción se van a determinar dos conversiones: la hidrogenación de quinoleína y la hidrogenólisis de la misma.

El grado de hidrogenación de la quinoleína se va a determinar, a través del análisis con un cromatógrafo Perkin Elmer Sigma 2000, por medio de la siguiente ecuación:

$$\%X_{\text{HYD}} = \frac{N_Q^E - N_Q^S}{N_Q^E} * 100$$

Donde:

N_Q^E = Moles de quinoleína que entran al sistema por hora

N_Q^S = Moles de quinoleína que salen del sistema por hora

Esta determinación toma en cuenta el hecho de que toda la quinoleína que desaparece después de que la mezcla reactiva abandona al reactor ha sufrido forzosamente una hidrogenación sin importar qué ruta (mecanismo) de reacción ha seguido o hasta qué etapa de la ruta llegó.

El grado de conversión de hidrogenación de la quinoleína, determinada por medio del análisis con un cromatógrafo Perkin Elmer Sigma 2000 y corroborada con el auxilio de un analizador de azufre y nitrógeno Antek 7000, se determinó por medio de la siguiente ecuación:

$$\%X_{\text{HDN}} = \frac{N_Q^E - N_Q^S - \sum N_{\text{CN}}^S}{N_Q^E} * 100$$

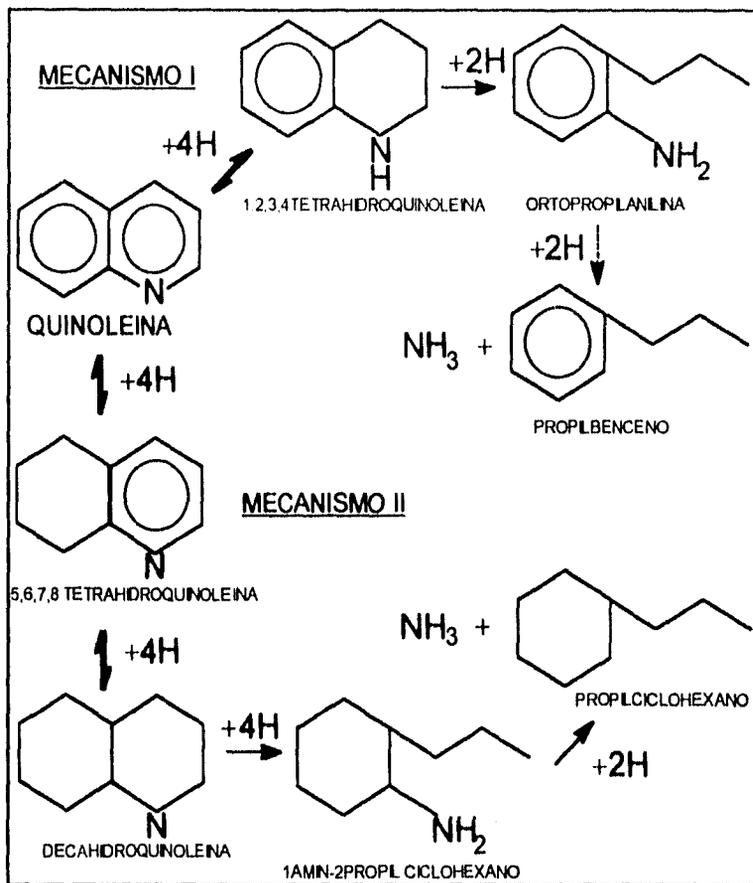


Figura 3. Esquema de dos mecanismos de reacción propuestos para la hidrogenación de la quinoleína (Ref. 75)

Donde:

N_Q^E = Moles de quinoleína que entran al sistema por hora

N_S^S = Moles de quinoleína que salen del sistema por hora

$\sum N_{CN}^S$ = Moles de compuestos con nitrógeno que salen del sistema (1,2,3,4 thq, o-propilaminilina, 5, 6, 7, 8 thq, deca-hidroquinoleína, 1-amin-2-propil ciclohexano)

Para efectuar este cálculo se hizo la consideración de que la hidrogenación significa la ruptura de los dos enlaces que el nitrógeno tiene con átomos de carbono. Esto quiere decir que la quinoleína debe reaccionar con hidrógeno hasta que se obtenga propilbenceno (mecanismo I) o propilciclohexano (mecanismo II) y amoniaco. En cualquier etapa intermedia en que se quede la quinoleína se obtiene un subproducto que contiene nitrógeno en su estructura molecular, lo cual no puede considerarse como hidrogenación.

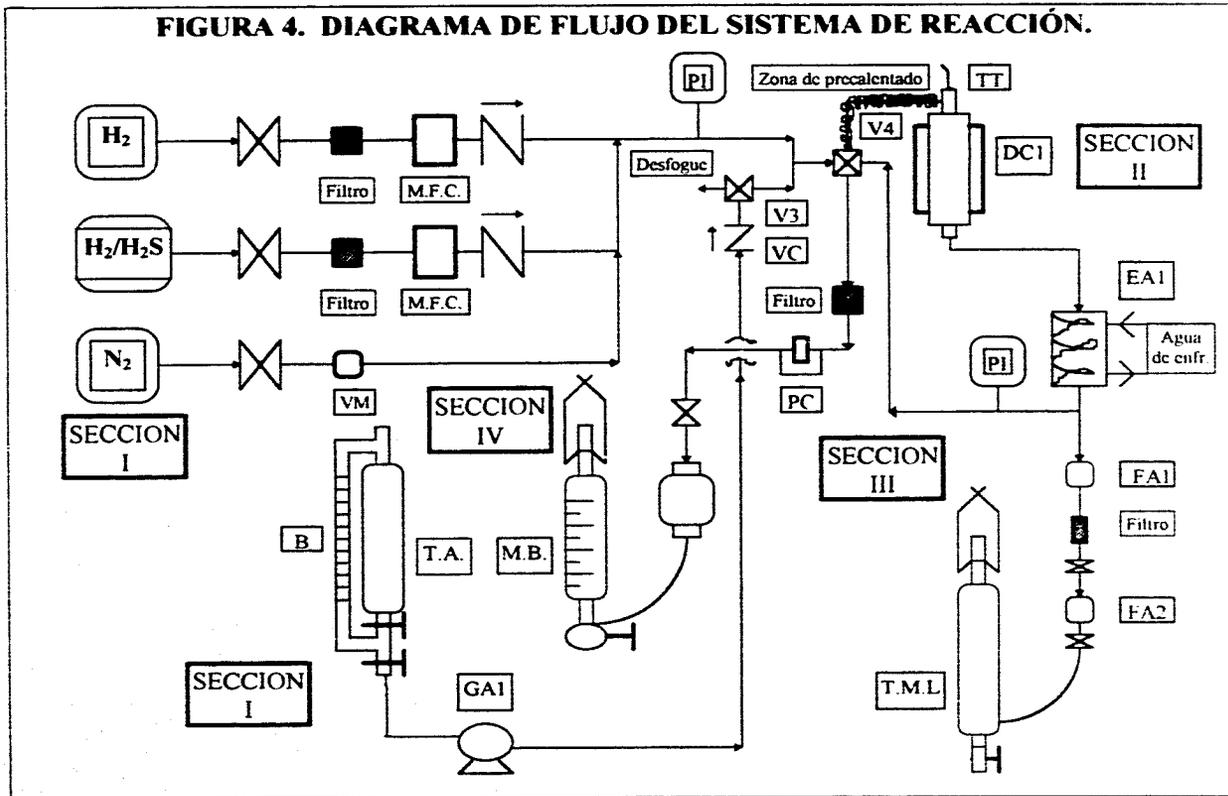
2.3 DESCRIPCION DEL SISTEMA DE REACCION

El diagrama del sistema de reacción se presenta en la figura 4, mientras que en la tabla V aparecen el nombre y clave de los equipos que lo componen, así como la sección a la que pertenecen. El sistema consta de cuatro secciones fundamentalmente: a) Sección I (de alimentación); b) Sección II (de reacción); c) Sección III (separación de fases líquida y gaseosa); d) Sección IV (salida de gases). A continuación se describe cada una de estas secciones.

2.3.1 SECCION I (de Alimentación)

Esta sección tiene los sistemas de entrada de gases y de líquido. La mezcla líquida se encuentra en un recipiente de almacenamiento, **TA**, que tiene adaptada una bureta, **B**, para poder medir el flujo volumétrico de líquido. Este recipiente de almacenamiento está conectado a la succión de una bomba, **GA1**, por medio de una manguera. La mezcla líquida enviada por la bomba a través de la línea de tubería llega hasta una válvula check, **VC**, y después a una válvula de tres vías,

FIGURA 4. DIAGRAMA DE FLUJO DEL SISTEMA DE REACCIÓN.



CLAVE	SECCION	EQUIPO
B	I	Bureta para medir flujo volumétrico de mezcla
DC1	II	REACTOR
EA1	II	Condensador de productos de reacción
FA1/2	III	Separadores de fases líquida/vapor
GA1	I	Bomba de alimentación de mezcla a DC1
MB	IV	Medidor de burbuja de gases de salida
MFC	I	Medidor controlador de flujo másico gaseoso
PI	I y II	Manómetro
PC	IV	Controlador de presión
TA	I	Tubo de almacenamiento de mezcla
TML	III	Toma de muestra líquida
VC	I	Válvula check
VM	I	Válvula de microflujo
V3	I	Válvula de tres vías
V4	II	Válvula de cuatro vías

Tabla V. Lista de equipos del sistema de reacción

V3, de donde puede salir, dependiendo de la posición de la misma, por un desfogue o incorporarse con el flujo de gases en una junta "T".

Los gases que pueden entrar al sistema son hidrógeno, nitrógeno y una mezcla hidrógeno/sulfuro de hidrógeno (15% v/v de H₂S). El hidrógeno y la mezcla cuando entran en el sistema se regulan cada uno por medio de un controlador de flujo másico, **MFC**, los cuales están conectados al sistema electrónico de control general. Esta sección tiene un manómetro **PI**.

Los flujos de líquido y gases se unen por medio de una unión "T". Después de la unión está colocada una válvula de cuatro vías, **V4**, la cual permite enviar el flujo global al reactor, **DC1**, o conducirlo hacia la zona de salida de gases en caso de emergencia. Cuenta, además, con una zona de precalentamiento, de forma que

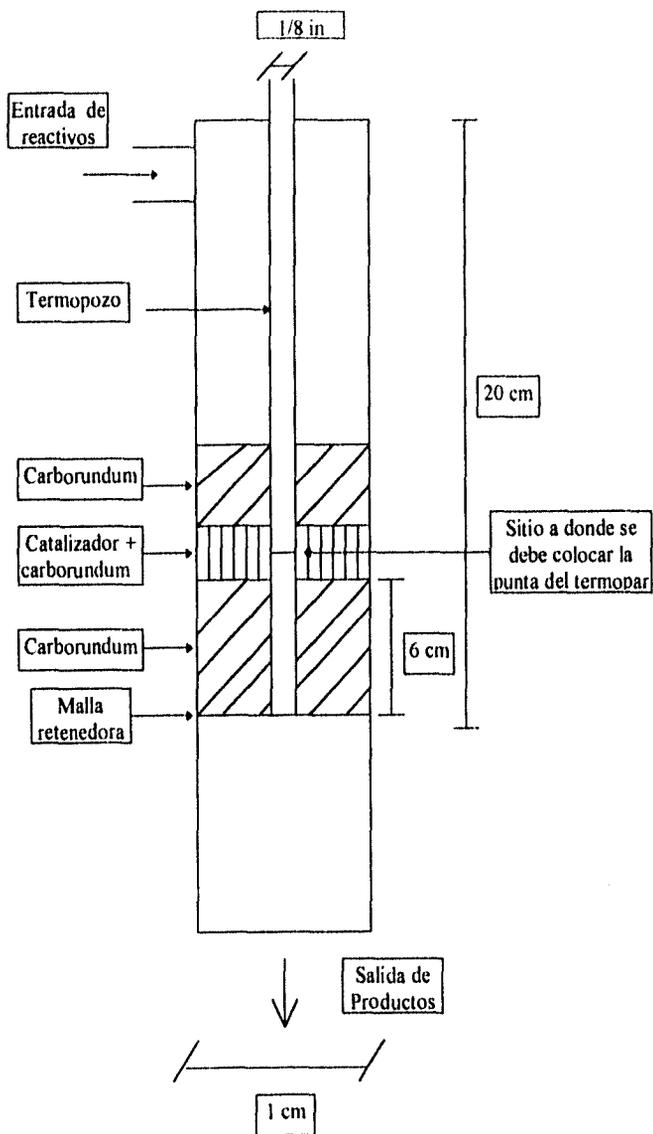
la mezcla gas-líquido conducida hacia el reactor se calienta hasta una temperatura de 160°C. Esta zona de precalentamiento tiene una resistencia enrollada en el tramo de tubería que comprende desde la válvula de cuatro vías hasta la entrada del acoplamiento del reactor. DC1. La resistencia se conecta a un reóstato de forma que se mantenga un suministro constante de calor en esta zona.

2.3.2 SECCION II (de reacción)

Esta sección cuenta con el reactor, DC1, el cual opera de forma aislérmica. En la figura 5 se presenta el esquema del reactor el cual está constituido por un tubo de acero inoxidable de 1 cm de diámetro interno, un espesor de 1.5 mm y una longitud total de 30 cm. En la parte superior tiene acoplado un tubo de 1/8 de pulgada de diámetro externo y 20 cm de longitud dispuesto axialmente al reactor. Este tubo constituye el termopozo en donde se aloja un termopar móvil (tipo K) cuya punta se coloca en la parte media del lecho catalítico, de forma que la medición de temperatura se efectúe en una zona promedio de reacción. Este lecho catalítico se forma con una mezcla de catalizador y carborundum a volúmenes iguales; esto se hace con el propósito de no tener problemas por transferencia externa de calor. Para soportar este lecho catalítico se cuenta tanto con una malla de acero inoxidable localizada a 20 cm del nivel superior del reactor como con una primera capa de 6 cm de altura de carborundum que sirve de asentamiento. De esta forma al lecho catalítico queda fijo y se previenen pérdidas del mismo por escurrimiento a la parte inferior del reactor. Una vez colocado el lecho catalítico sobre la primera capa de carborundum, se procede a colocar una capa superior de carborundum de forma que se tengan una buena compactación del lecho catalítico y una buena distribución de flujo.

El exterior del reactor tiene enrollada una resistencia para efectuar el calentamiento. Esta resistencia se cubre con material aislante (fibra de vidrio) de espesor tal que se tengan las menores pérdidas de calor al exterior y se garantice lo mejor posible una operación isotérmica. El termopar y la resistencia están

FIGURA 5. ESQUEMA DEL REACTOR



conectados al sistema electrónico de control general. Este cuenta con un control de temperatura, fijándose en el set-up la temperatura de operación del reactor

2.3.3 SECCION III (separación de fases líquida y gaseosa)

Esta sección tiene un condensador, **EA1**, con flujo de agua a 8 °C para enfriar la mezcla de salida del reactor. Cuenta, así mismo, con un manómetro, **PI**.

Para efectuar la separación de las fases líquida y gaseosa de la mezcla de salida del reactor, dispone después de la región del condensador de dos tanques flash, **FA1** y **FA2**, separados entre sí por medio de una válvula de paso. El primer separador tiene conectado un tubo de teflón el cual va desde la salida del condensador hasta la mitad del tanque, de forma que al efectuarse el flasheo los incondensables no arrastren consigo fase líquida. La fase gaseosa separada en este tanque se envía a la válvula de cuatro vías **V4**, por medio de la cual el flujo de gases se envía hacia la sección IV. El segundo tanque almacena el líquido separado en el anterior. Tiene conectado a la salida una manguera que lo comunica con un recipiente de vidrio, **TML**, el cual recibe el líquido al abrir la válvula de salida del segundo tanque flash. De este recipiente de vidrio se toman las muestras de líquido para su análisis.

2.3.4 SECCION IV (medición de flujo de gases de salida)

En esta sección se mide el flujo de los gases de salida mediante un medidor de burbuja, **MB**, el cual es un tubo de vidrio de 100 ml con graduación volumétrica (1 ml). Este flujo abandona el sistema a través de una manguera por donde es conducido hacia una trampa para H₂S, saliendo finalmente el resto de los gases por el sistema de extracción del laboratorio.

Cabe señalar que este equipo aún no había sido acondicionado de forma que se pudiera tomar muestra de los gases de salida para poder proceder al análisis de los mismos.

Este sistema de reacción fue construido por el I.Q. Cornelio Amador López quien además, dentro de su trabajo de tesis de Licenciatura ⁽⁷⁶⁾, realizó las pruebas para verificar bajo qué condiciones de operación no se presentaban problemas de difusión de masa tanto externos como internos. Para encontrar las condiciones de operación para una medición óptima de la actividad catalítica de HDS de tiofeno con catalizadores NiW/Al₂O₃ trabajó dentro de los siguientes rangos para distintos parámetros:

- Peso del catalizador: 0.1 a 0.5 g.
- Tamaño de la partícula: 100 a 30 mallas (0.149 a 0.59 mm de diámetro)
- Flujo de hidrógeno: 109 a 327 ml/min.
- Flujo de mezcla líquida: 6.0 a 12 ml/min.

La presión y la temperatura fueron mantenidas constantes en todas las pruebas con valores de 500 lb/plg² (35 kg/cm²) y 300° C (573 K) respectivamente.

Los valores óptimos de los distintos parámetros determinados por Amador López se utilizaron para la elaboración del presente trabajo (VER SECCION 2.5).

2.4 PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

2.4.1 DESCRIPCIÓN DE LA ETAPA DE SULFURACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Para realizar las mediciones de actividad catalítica debe procederse a "activar" los catalizadores; que no es sino el proceso de reducir y sulfurar los óxidos metálicos, depositados en la superficie del soporte.

El sistema de reacción del que se dispuso para la elaboración del presente trabajo tiene la gran ventaja de que los catalizadores pueden ser sulfurados una vez depositados como lecho fijo dentro del reactor y con todo el sistema correctamente sellado, de forma que no se ven expuestos, después de este proceso, al contacto

DESARROLLO EXPERIMENTAL

con el aire lo que acarrearía la oxidación de los sulfuros recién formados y la consiguiente pérdida de sitios activos.

A continuación se enumeran los pasos a seguir :

1.- Se aparta el reactor del sistema, procediendo después a limpiarlo del catalizador y carborundum utilizados en la serie de reacciones previas.

2.- Se miden 4.24 cm^3 de carborundum (correspondientes a la primera capa de 6 cm) mismos que se introducen al reactor. Se pesa la cantidad a utilizar de catalizador y se mide el volumen que ocupa dicha masa de catalizador, se mide un volumen de carborundum igual al del catalizador para realizar la mezcla que da lugar al lecho catalítico, y se introduce al reactor. Finalmente se introduce una segunda capa de carborundum de 3 cm^3 .

3.- Se ensambla el reactor al sistema de reacción.

4.- Se presuriza el sistema de reacción con hidrógeno hasta alcanzar una presión 10% superior a la de trabajo. Posteriormente se cierran todas las válvulas de acceso de gases y de líquido así como la válvula de salida de gases y la válvula de tres vías que da al desfogue de líquido. Se mantiene al sistema aislado por espacio de tres horas observando si hay un descenso de la presión (máximo tolerable en este lapso de tiempo, 10%). En caso de que esto ocurriera, se pone jabón en solución en las juntas tanto del reactor como de las válvulas y en las uniones de tubería para hallar de forma rápida el sitio donde se está fugando el gas. Una vez localizada la fuga debe despresurizarse al sistema de forma lenta para proceder a unir de forma adecuada la(s) junta(s) donde se detectó fuga. Se repite esta etapa hasta que no haya ninguna fuga en el sistema.

5.- Se pasa corriente de nitrógeno y se calientan el reactor y la zona de precalentamiento hasta la temperatura de sulfuración. Paralelamente al calentamiento, y sólo en el caso de utilizarse una disolución líquida, se presuriza al sistema hasta alcanzar la presión de trabajo (Ver sección 2.5).

6.- Ya alcanzadas la temperatura y presión de operación, se cierra el paso de nitrógeno y se abre la válvula de entrada de hidrógeno o de mezcla $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$

ajustando el flujo que debe pasar por el sistema. El flujo de hidrógeno se utiliza cuando el agente sulfurante se encuentra en disolución líquida (p. ej. disulfuro de carbono).

7.- Se lleva a cabo la sulfuración durante el tiempo que haya sido fijado. Debe verificarse regularmente que el flujo de gas (hidrógeno o mezcla H_2/H_2S según sea el caso) y mezcla líquida (si se requiere) sean los correctos, así como que la temperatura y la presión se mantengan en el valor determinado para operación del sistema.

8.- Una vez transcurrido el tiempo de sulfuración se corta el flujo de gas (hidrógeno o mezcla H_2/H_2S según sea el caso) cerrando las válvulas de acceso así como el flujo de mezcla líquida (si fue requerida) apagando la bomba. En seguida se abre la válvula de paso de nitrógeno, de forma que este gas fluya por el sistema. Se enfría el reactor a través del set-up del sistema electrónico de control general. De igual forma, se enfría la zona de precalentamiento.

9.- Se presuriza el sistema hasta la alcanzar la presión de operación de la prueba de reacción. El sistema está en condiciones para que se efectúe la reacción.

2.4.2 DESCRIPCIÓN DE LA ETAPA DE REACCIÓN SOBRE EL SISTEMA CATALÍTICO.

Una vez que ha sido efectuada la sulfuración del catalizador, el sistema se encuentra listo para que sean realizadas las pruebas de medición de actividad catalítica.

En seguida se mencionan las etapas para realizar la reacción sobre el sistema catalítico:

1.- Se abren las válvulas de entrada de hidrógeno y de salida de gases, de forma que se establezca un flujo de hidrógeno por el sistema. Se ajusta el flujo de hidrógeno por medio del control de flujo másico conectado al sistema electrónico de control general.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.- Se ajusta en el set-up del sistema electrónico de control general la temperatura de operación del reactor, para proceder con el calentamiento del mismo hasta que se alcance la temperatura deseada en el lecho catalítico.

3.- Se enciende el reóstato con la resistencia conectada para calentar la zona de precalentamiento.

4.- Simultáneo con la etapa de calentamiento del sistema, debe realizarse la estabilización del flujo de mezcla líquida. Para ello debe posicionarse la válvula de tres vías de forma que el líquido sea conducido hacia el desfogue y no al reactor. Se enciende la bomba de suministro y se coloca una bureta en la salida del desfogue para recibir el flujo de líquido.

5.- Ya estabilizados el flujo de hidrógeno y la temperatura de operación del reactor, se enciende la bomba que suministra el flujo de agua de enfriamiento del condensador y se procede a alimentar la mezcla líquida de reacción posicionando la válvula de tres vías de forma que el líquido suministrado fluya hacia la conexión "T" uniéndose al flujo de hidrógeno con rumbo al reactor. En ese momento comienza a contabilizarse el tiempo de reacción.

6.- Cinco minutos antes de que llegue el tiempo de tomar muestra, se abre la válvula de paso hacia el segundo tanque flash, FA2, para que este se llene del condensado que fue separado del gas en el primer tanque flash, FA1. Al cumplirse el tiempo de muestra se cierra la válvula de acceso a FA2 para, enseguida, abrir la válvula de salida de este tanque de forma que el líquido fluya hacia el recipiente de vidrio. De ahí se toman las muestras líquidas para su posterior análisis.

7.- Cuando, por medio del análisis, se ha determinado que la conversión en el catalizador se ha mantenido estable (desviación estándar no mayor al 10% del valor promedio de conversión obtenido en tres muestras seguidas) se procede a apagar la bomba de suministro de líquido. Se apaga el reóstato de forma que la zona de precalentamiento comience a enfriarse. Se enfría el reactor, por medio del set-up del sistema electrónico de control general. Se apaga la bomba de suministro de agua de enfriamiento del condensador.

8.- Con respecto a la presión del sistema van a existir dos posibilidades:

- i) Se va a efectuar una prueba más con el mismo catalizador. Se debe mantener, por consiguiente, presurizado el sistema por lo que, una vez fríos tanto el reactor como la zona de precalentamiento, se cierra la válvula de entrada de hidrógeno y la válvula de salida de gases para que el sistema quede completamente aislado. Debe verificarse que tanto las válvulas de acceso y salida del tanque FA2, así como la válvula de tres vías que da al desfogue, se encuentren cerradas.
- ii) Han finalizado las pruebas a realizar con el catalizador presente en el reactor. Cuando el reactor y la zona de precalentamiento se encuentran fríos, se procede a despresurizar el sistema hasta la presión atmosférica de forma que pueda ser desmontado el reactor del sistema.

2.5 CONDICIONES DE OPERACION

2.5.1 HDS DE TIOFENO.

Reactivos: Tiofeno 99+%; Aldrich Chemical Company, Inc.

Ciclohexano grado reactivo (100%), J.T. Baker.

a.- Mezcla reactiva a utilizar: 5% en peso de azufre como tiofeno disuelto en ciclohexano.

b.- Cantidad de catalizador a utilizar: 0.1 g.

c.- Condiciones de operación para la sulfuración:

Temperatura: 400° C

Presión: atmosférica.

Agente sulfurante: mezcla gaseosa 15% en volumen de sulfuro de hidrógeno en hidrógeno.

Flujo de agente sulfurante: 100 ml/min (6 L/hr).

Duración: 4 horas.

d.- Condiciones de operación para efectuar la prueba de actividad catalítica.

Temperatura: { 300, 325, 350° C}

Presión: 45 kg/cm² (640 psi)

Flujo de hidrógeno: 218 ml/min (13.1 L/hr)

Flujo de mezcla líquida: 11.6 ml/hr

Tiempo para toma de muestra: 1.5 horas.

Método de análisis:

1) Analizador de azufre y nitrógeno Marca: ANTEK Modelo: 7000.

Condiciones de operación

Temperatura del horno: 1050° C

Flujo de oxígeno a la entrada: 25 ml/min

Flujo de helio a la entrada: 150 ml/min

Flujo de oxígeno en circulación por el horno: 350 ml/min

Flujo de oxígeno en circulación por el generador de ozono: 25 ml/min

2.5.2 HDS DE TIOFENO Y HDN DE QUINOLEINA SIMULTÁNEAS.

Reactivos: Tiofeno 99+%; Aldrich Chemical Company, Inc.

Quinoleína 95%; Fluka Chemika.

Ciclohexano grado reactivo (100%), J.T. Baker.

a.- Mezcla reactiva a utilizar: 7500 ppm (0.75% en peso) de azufre como tiofeno y 400 ppm de nitrógeno como quinoleína disueltos en ciclohexano.

b.- Cantidad de catalizador a usar: 0.4 g.

c.- Condiciones de operación para la sulfuración:

Temperatura: 400° C

Presión: 20 kg/cm² (290 psi)

Agente sulfurante: 0.75% en peso de azufre como disulfuro de carbono (CS₂) disuelto en ciclohexano.

Flujo de agente sulfurante: 5.8 ml/hr.

Flujo de hidrógeno: 109 ml/hr.

Duración: 4 horas.

d.- Condiciones de operación para efectuar la prueba de actividad catalítica.

Temperatura: { 300, 325, 350° C }

Presión: 45 kg/cm² (640 psi)

Flujo de hidrógeno: 218 ml/min (13.1 L/hr)

Flujo de mezcla líquida: 11.6 ml/hr

Tiempo para toma de muestra: 1.5 horas

Método de análisis:

1) Analizador de azufre y nitrógeno Marca: ANTEK Modelo: 7000.

Condiciones de operación

Temperatura del horno: 1050° C

Flujo de oxígeno a la entrada: 25 ml/min

Flujo de helio a la entrada: 150 ml/min

Flujo de oxígeno en circulación por el horno: 350 ml/min

Flujo de oxígeno en circulación por el generador de ozono: 25 ml/min

2) Cromatógrafo de gases. Marca Perkin Elmer modelo Sigma 2000

Tipo de columna: Carbowax/Chromosorb

Temperatura del horno (columna): {80 - 160° C}

Velocidad de incremento de temperatura del horno: 3° C / min

Temperatura del puerto de inyección: 285° C

Temperatura del detector: 285° C

Flujo de gas acarreador (nitrógeno): 180 ml/min

Presión de salida del gas acarreador (nitrógeno): 2.8 kg/cm²

Flujo de hidrógeno (para la flama): 37 ml/min

Presión de salida de hidrógeno: 1.5 kg/cm²

Flujo de aire (para la flama): 50 ml/min

Presión de salida de aire: 3.2 kg/cm²

**CAPITULO III
RESULTADOS**

3.1 HDS DE TIOFENO

Con las condiciones de operación indicadas en la sección 2.5.1 se midió la actividad catalítica de las dos series de catalizadores en la hidrodesulfuración de tiofeno a 300, 325 y 350 °C. Los resultados se muestran en la sección 3.1.1 para la serie I de catalizadores y en la sección 3.1.2 para la serie II.

Cada uno de los puntos de las tablas y gráficas es el promedio de varias medidas a distintos tiempos de reacción. Las mediciones seleccionadas para calcular el valor promedio de actividad catalítica fueron aquellas en que el catalizador presentó un comportamiento estable, es decir, que la desviación estándar de los puntos seleccionados no rebasara el 10% del valor promedio.

En la figura 6. se presenta el comportamiento de un catalizador (NiWR50 %P1.5) en función del tiempo de reacción a la temperatura de 300 °C. Todos los catalizadores a las tres temperaturas se comportaron de manera similar.

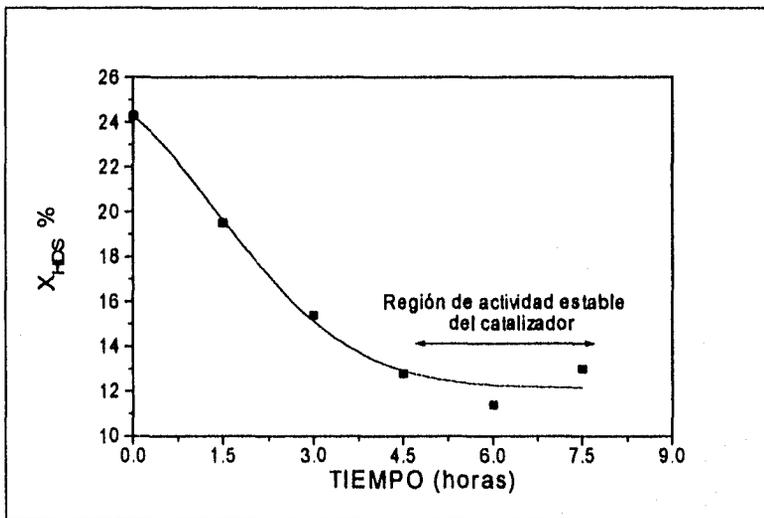


Figura 6. Actividad para HDS de tiofeno del catalizador NiWR50%P(1.5) para una temperatura de 300 °C, en función del tiempo de reacción.

El orden de experimentación para todos los catalizadores fue empezando por la mayor temperatura. Al final de la experimentación con un catalizador se repetía el primer experimento para comprobar que el catalizador no se había desactivado.

3.1.1 SERIE I

Las conversiones obtenidas con los catalizadores pertenecientes a esta serie se presentan en la tabla VI y en la figura 7.

CATALIZADOR	TEMPERATURA		
	300°C	325°C	350°C
NiWR50 %P(0.0)	7.9 (0.4)	9.9 (0.7)	12.7 (0.9)
NiWR50 %P(1.5)	12.4 (0.9)	16.1 (1.2)	18.4 (1.5)
NiWR50 %P(2.0)	9.6 (0.7)	13.2 (1.1)	16.5 (1.2)

Tabla VI. Conversión promedio de HDS de tiofeno para la serie I.
Nota: Entre paréntesis se encuentra la desviación estándar.

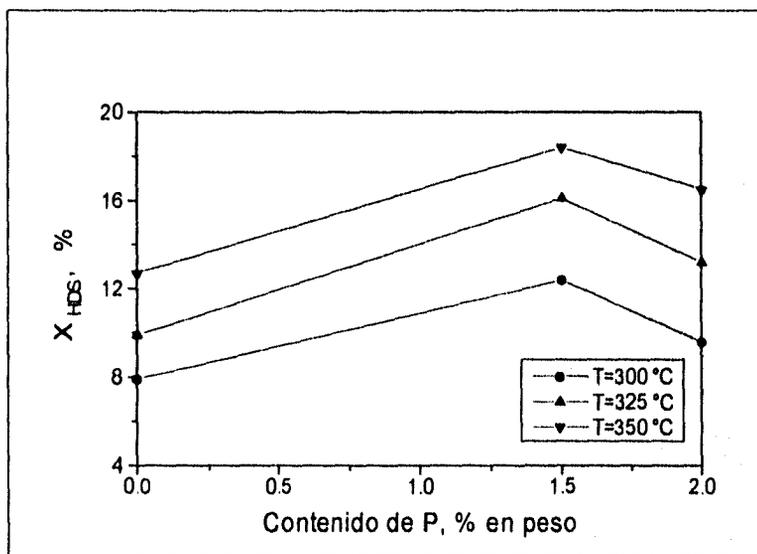


Figura 7. Variación de la conversión de HDS de tiofeno en función del contenido de fósforo para tres temperaturas de reacción experimentadas. SERIE I

Se observa que para los tres experimentos el catalizador con 1.5 %P presenta la mayor actividad catalítica. Inclusive, el catalizador que se encuentra modificado con 2 %P muestra una mayor conversión para la HDS de tiofeno que el catalizador con 0 %P. Asi mismo se observa que la actividad catalitica de los tres catalizadores aumenta al aumentar la temperatura.

3.1.2 SERIE II

La actividad catalítica de los catalizadores de esta serie, expresada como conversión se presentan en la tabla VII y en la figura 8.

CATALIZADOR	TEMPERATURA		
	300°C	325°C	350°C
NiWR95 %P(0.0)	15.0 (0.9)	22.5 (0.8)	40.8 (0.9)
NiWR95 %P(1.5)	26.7 (0.6)	52.2 (0.8)	71.2 (0.7)
NiWR95 %P(2.0)	20.4 (0.5)	39.8 (0.9)	56.6 (0.8)

Tabla VII. Conversión promedio de HDS tiofeno para la serie II.
Nota: Entre paréntesis se encuentra la desviación estándar.

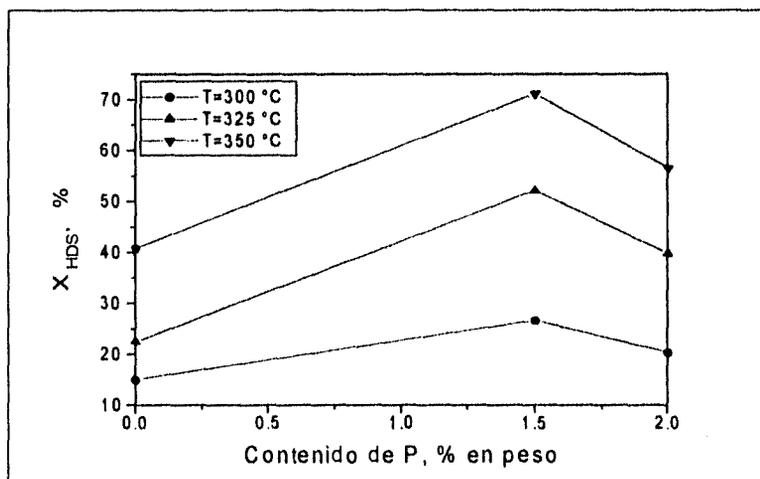


Figura 8. Variación de la conversión de HDS de tiofeno en función del contenido de fósforo para tres temperaturas de reacción experimentadas. SERIE II

Para esta serie se observa un comportamiento similar al de la serie I. El catalizador que tuvo la mayor actividad catalítica fue aquel con un contenido de P 1.5 %, e inclusive el catalizador modificado con 2 %P presenta una mayor actividad catalítica que el catalizador con un contenido de P del 0 %. Los tres catalizadores aumentan su actividad conforme aumenta la temperatura. Los catalizadores de esta serie presentaron, para un mismo contenido de fósforo y una misma temperatura, mayor actividad catalítica que los de la serie I.

3.2 HDS DE TIOFENO Y HDN DE QUINOLEINA SIMULTANEAS

Con las condiciones de operación indicadas en la sección 2.5.1 se midió la actividad catalítica de las dos series de catalizadores en la HDS de tiofeno / HDN de quinoleína simultáneas a 300, 325 y 350 °C. Los resultados se muestran en la sección 3.2.1 para la HDS de tiofeno con las dos series de catalizadores y en la sección 3.2.3 para la HDN de quinoleína con las dos series de catalizadores.

Cada uno de los puntos de las tablas y gráficas es el promedio de varias medidas a distintos tiempos de reacción. Las mediciones seleccionadas para calcular el valor promedio de actividad catalítica fueron aquellas en que el catalizador presentó un comportamiento estable, es decir, que la desviación estándar de los puntos seleccionados no rebasara el 10% del valor promedio.

En las figuras 9 y 10 se presenta el comportamiento de un catalizador (NiW R50%P1.5) en función del tiempo de reacción a la temperatura de 325 °C para la reacción de HDS de tiofeno y HDN de quinoleína respectivamente. Todos los catalizadores a las tres temperaturas se comportaron de manera similar.

El orden de experimentación para todos los catalizadores fue comenzando por la temperatura más alta (350 °C). Al final de la experimentación con un catalizador se repetía el primer experimento para comprobar que el catalizador no se había desactivado.

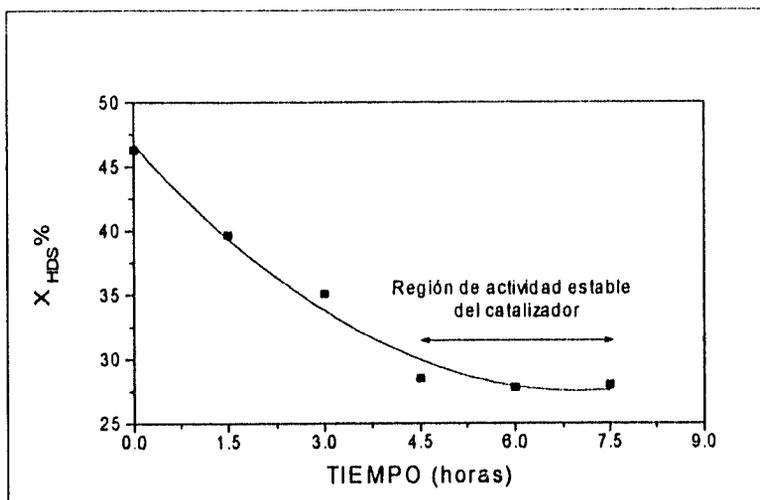


Figura 9. Actividad para HDS de tiofeno, en presencia de quinoleína, del catalizador NIWR50%P(1.5) para una temperatura de 325°C, en función del tiempo de reacción.

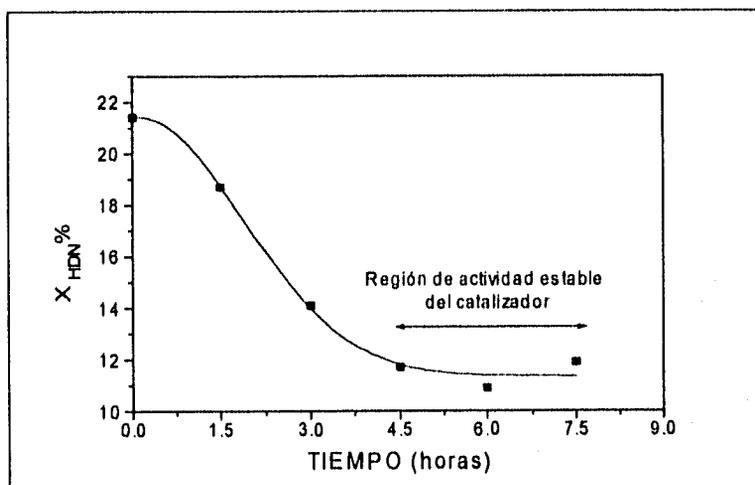


Figura 10. Actividad para HDN de quinoleína, en presencia de tiofeno, del catalizador NIWR50%P(1.5) para una temperatura de 325°C, en función del tiempo de reacción.

3.2.1 HDS DE TIOFENO

3.2.1.1 SERIE I

En la tabla VIII y en la figura 11 se presentan los valores de conversión para la reacción de HDS obtenidos con los catalizadores de esta serie.

CATALIZADOR	TEMPERATURA		
	300°C	325°C	350°C
NiWR50 %P(0.0)	14.5 (0.2)	22.5 (0.3)	27.7 (0.6)
NiWR50 %P(1.5)	18.2 (0.2)	28.1 (0.2)	31.2 (0.4)
NiWR50 %P(2.0)	17.2 (0.2)	24.5 (0.9)	29.8 (0.2)

Tabla VIII. Conversión promedio de HDS de tiofeno, en presencia de quinoleína, para la serie I.

Nota: Entre paréntesis se encuentra la desviación estándar.

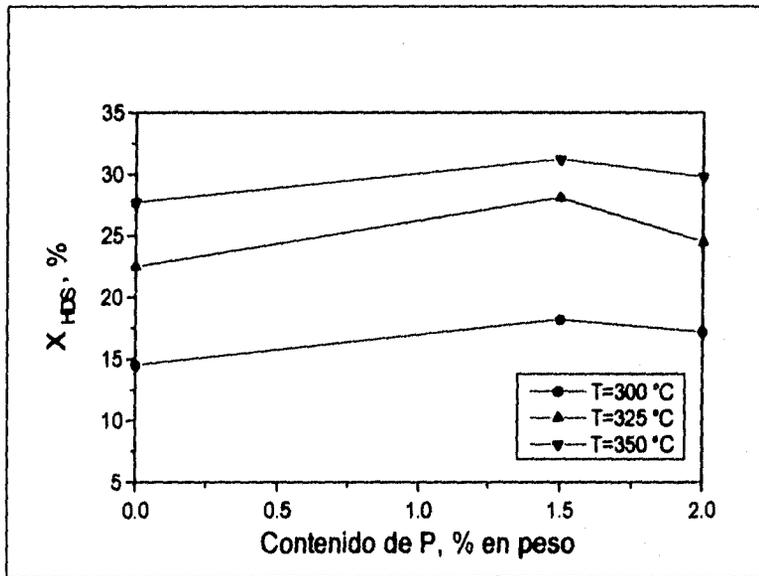


Figura 11. Variación de la conversión de HDS de tiofeno en función del contenido de fósforo para tres temperaturas de reacción experimentadas. SERIE I. Mezcla tiofeno-quinoleína.

De los resultados obtenidos de medición de actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno con presencia de quinoleína, se observa que para las tres temperaturas de operación el catalizador modificado con 1.5% P resulta ser el más activo. De igual forma que en la sección 3.1.1 se constató que el otro catalizador que fue modificado con fósforo (2% P en el soporte) presenta una mayor actividad catalítica que el catalizador cuyo soporte no sufrió modificación con fósforo. A medida que aumenta la temperatura de operación se tiene un incremento de la conversión en los tres catalizadores.

3.2.1.2 SERIE II

A continuación se presentan, en la tabla IX y en la figura 12, los resultados de conversión de tiofeno, en presencia de quinoleína, para los catalizadores pertenecientes a esta serie.

CATALIZADOR	TEMPERATURA		
	300°C	325°C	350°C
NiWR95 %P(0.0)	13.7 (0.8)	19.3 (0.9)	24.6 (0.9)
NiWR95 %P(1.5)	*7.2 (0.5)	*9.9 (0.6)	*14.9 (0.8)
NiWR95 %P(2.0)	5.6 (0.3)	8.3 (0.5)	13.1 (0.8)

Tabla IX. Conversión promedio de HDS de tiofeno, en presencia de quinoleína, para la serie II.

Nota: Entre paréntesis se encuentra la desviación estándar.

* Para este catalizador se repitió la experimentación con una nueva carga de catalizador

Para esta serie se encontró que la presencia del fósforo en el no solamente no mejora la actividad catalítica para HDS de tiofeno sino que se tiene una disminución drástica en la misma. Para las tres temperaturas el catalizador que no fue modificado con fósforo en el soporte presenta una mayor conversión con respecto a los dos catalizadores modificados. En los tres catalizadores aumentó la actividad catalítica en la medida que fue incrementada la temperatura de operación.

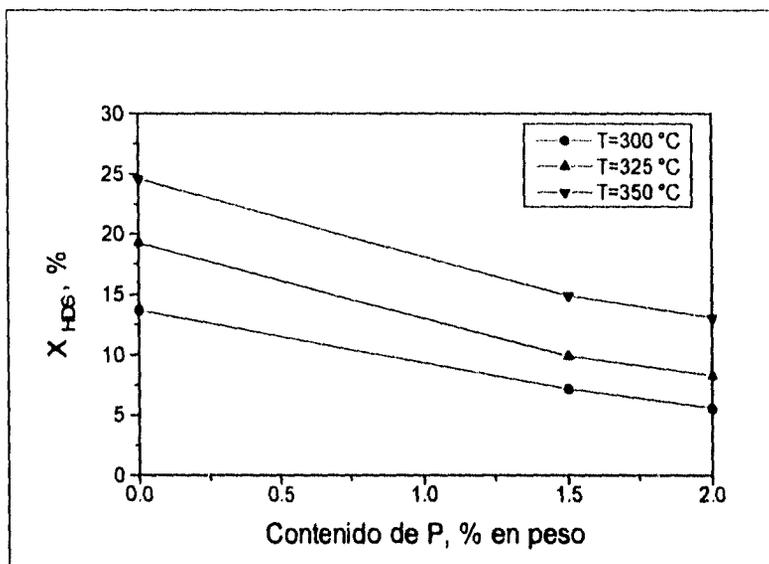


Figura 12. Variación de la conversión de HDS de tiofeno en función del contenido de fósforo para tres temperaturas de reacción experimentadas. SERIE II. Mezcla tiofeno-quinoleína

3.2.2 HIDROGENACION DE QUINOLEINA

3.2.2.1 SERIE I

En la tabla X y en la figura 13 se presentan los resultados obtenidos, para los catalizadores de esta serie, de conversión de quinoleína llamada para efectos de este trabajo como hidrogenación (HYD), debido a que en los estudios que se han realizado para HDN de quinoleína⁽²⁷⁾ se ha establecido que esta primero sufre una hidrogenación a 1,2,3,4 THQ o a 5,6,7,8 THQ antes de proseguir con un rompimiento de enlace C-N. (Ver también sección 2.2.2).

Se pudo observar que en los tres catalizadores, y a las tres temperaturas, se presentó una hidrogenación de la quinoleína >90%, independientemente del grado

CATALIZADOR	TEMPERATURA		
	300°C	325°C	350°C
NiWR50 %P(0.0)	92.5 (3.1)	93.9 (2.4)	92.6 (4.1)
NiWR50 %P(1.5)	94.5 (1.8)	93.4 (2.5)	92.7 (3.1)
NiWR50 %P(2.0)	94.6 (2.3)	93.2 (3.6)	91.5 (4.2)

Tabla X. Conversión promedio de hidrogenación de quinoleína, en presencia de tiofeno, para la serie I.

Nota: Entre paréntesis se encuentra la desviación estándar.

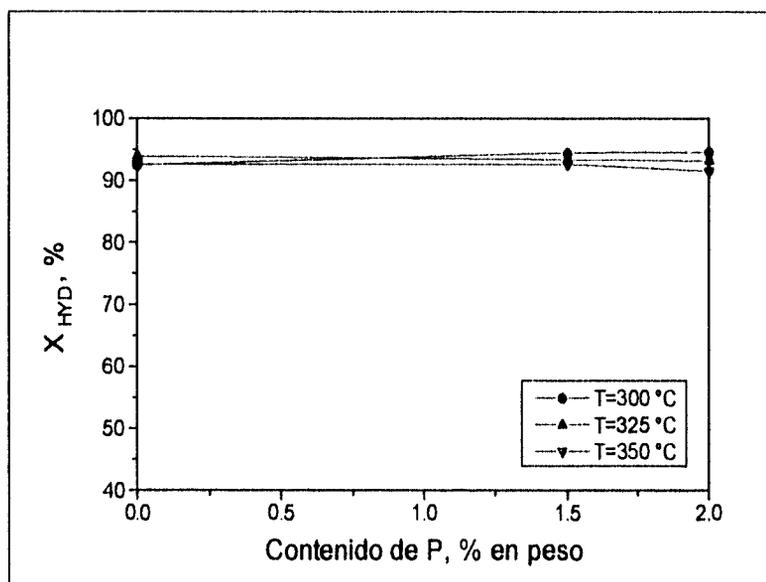


Figura 13. Variación de la conversión de hidrogenación de quinoleína en función del contenido de fósforo para tres temperaturas de reacción experimentadas. SERIE I. Mezcla tiofeno-quinoleína.

de reacción sufrido por las moléculas de quinoleína, es decir, si se quedaron en los primeros intermediarios de reacción (1,2,3,4 THQ; 5,6,7,8 THQ; decahidroquinoleína), en aminas (propilaminilina, 1-amin,2-propil ciclohexano) o en hidrocarburos (propilciclohexano, propilbenceno) junto con amoníaco. (Ver también sección 2.2.2).

3.2.2.2 SERIE II

En la tabla XI y en la figura 14 se muestran los resultados de conversión de quinoleína o grado de hidrogenación de la misma obtenidos con los catalizadores de esta serie.

CATALIZADOR	TEMPERATURA		
	300°C	325°C	350°C
NiWR95 %P(0.0)	91.8 (3.5)	90.3 (4.2)	89.5 (4.5)
NiWR95 %P(1.5)	92.9 (2.7)	91.5 (3.2)	90.8 (3.6)
NiWR95 %P(2.0)	92.5 (2.4)	92.1 (3.1)	91.5 (3.6)

Tabla XI. Conversión promedio de hidrogenación de quinoleína, en presencia de tiofeno, para la serie II.

Nota: Entre paréntesis se encuentra la desviación estándar.

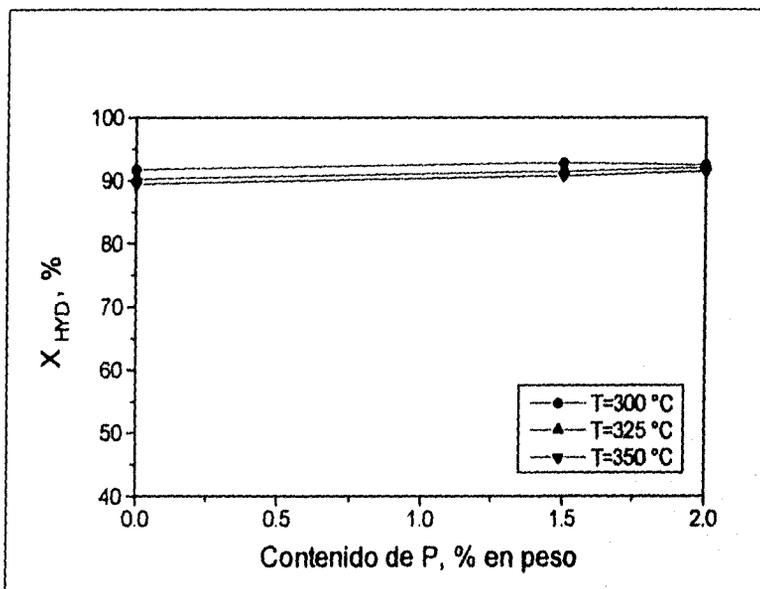


Figura 14. Variación de la conversión de hidrogenación de quinoleína en función del contenido de fósforo para tres temperaturas de reacción experimentadas. SERIE II. Mezcla tiofeno-quinoleína.

Para los catalizadores pertenecientes a esta serie se observó, al igual que para la serie I, un grado de hidrogenación >90% a las tres temperaturas de operación.

3.2.3 HDN DE QUINOLEINA

3.2.3.1 SERIE I

En la tabla XII y en la figura 15 se presentan los resultados de conversión de HDN de la quinoleína observados para los catalizadores de esta serie, a las tres temperaturas de operación.

CATALIZADOR	TEMPERATURA		
	300°C	325°C	350°C
NiWR50 %P(0.0)	10.9 (0.8)	16.4 (1.3)	20.7 (1.5)
NiWR50 %P(1.5)	8.1 (0.4)	11.5 (0.8)	15.8 (1.2)
NiWR50 %P(2.0)	5.7 (0.2)	9.1 (0.7)	12.7 (1.0)

Tabla XII. Conversión promedio de HDN de quinoleína, en presencia de tiofeno, para la serie I.

Nota: Entre paréntesis se encuentra la desviación estándar.

En base a los resultados que se presentaron para los catalizadores de la serie I puede observarse que en los catalizadores modificados con fósforo se tuvo una menor conversión de HDN con respecto al catalizador sin modificar. Inclusive, en la medida que aumentó la cantidad de fósforo añadida al soporte se tuvo una menor actividad catalítica. Para los tres catalizadores la conversión fue mayor al aumentar la temperatura de operación.

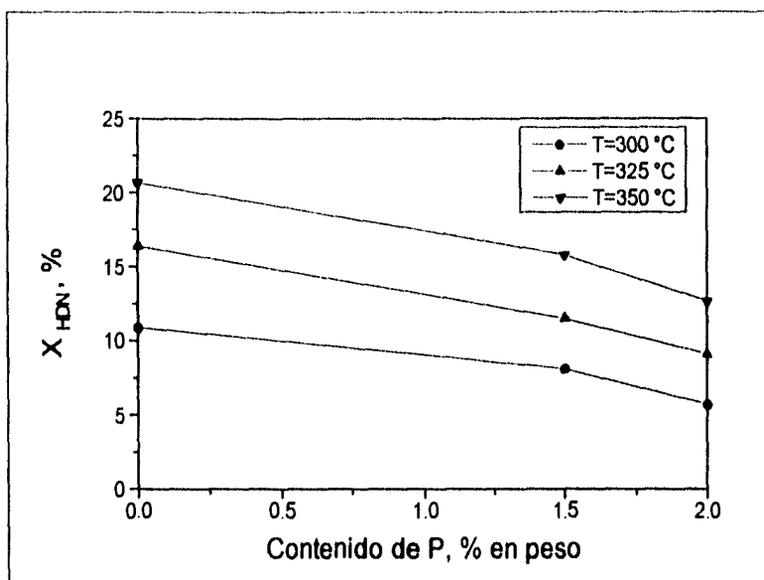


Figura 15. Variación de la conversión de HDN de quinoleína en función del contenido de fósforo para tres temperaturas de reacción experimentadas. SERIE I. Mezcla tiofeno-quinoleína.

3.2.3.2 SERIE II

A continuación se presentan, dentro de la tabla XIII y la figura 16, los resultados que se tuvieron para los catalizadores de esta serie para las distintas temperaturas de operación.

CATALIZADOR	TEMPERATURA		
	300°C	325°C	350°C
NiWR95 %P(0.0)	8.7 (0.5)	14.2 (0.7)	18.4 (1.2)
NiWR95 %P(1.5)	4.8 (0.3)	8.1 (0.6)	10.3 (0.8)
NiWR95 %P(2.0)	4.1 (0.3)	7.2 (0.5)	8.9 (0.5)

Tabla XIII. Conversión promedio de HDN de quinoleína, en presencia de tiofeno, para la serie II.

Nota: Entre paréntesis se encuentra la desviación estándar.

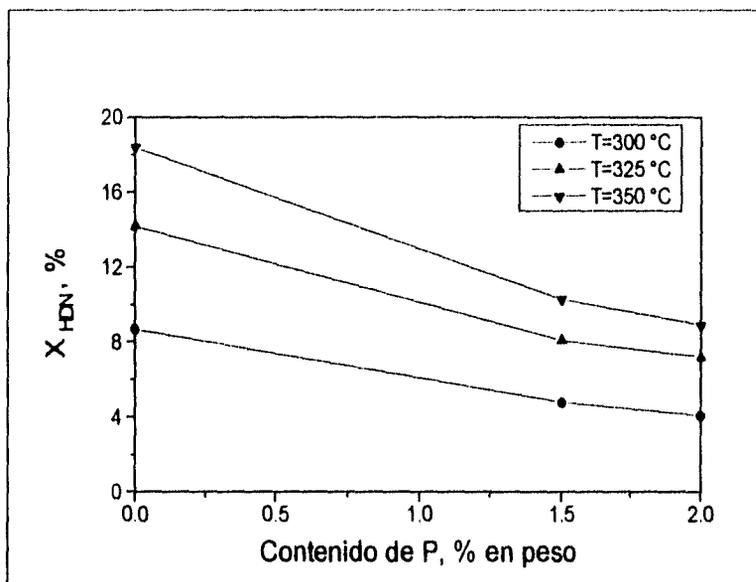


Figura 16. Variación de la conversión de HDN de quinoleína en función del contenido de fósforo para tres temperaturas de reacción experimentadas. SERIE II. Mezcla tiofeno-quinoleína.

En esta serie se observó la misma tendencia que la de los catalizadores de la primera serie, es decir, una menor actividad catalítica en los catalizadores modificados con respecto al que no fue modificado, así como una disminución de la conversión para un mayor contenido de fósforo en el soporte. Además, cabe resaltar que en los catalizadores de esta serie la actividad catalítica para HDN de quinoleína fue menor que en los catalizadores de la serie I, para una misma temperatura y un contenido igual de fósforo. Los tres catalizadores presentaron un aumento en la actividad catalítica a medida que aumentó la temperatura de operación.

CAPITULO IV
DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 HDS DE TIOFENO

Para tratar de explicar el efecto del fósforo en el sistema NiW/Al_2O_3 nos basaremos en los resultados encontrados en la bibliografía, discutidos con detalle en el capítulo II, sentando además una guía de hipótesis acerca de lo que puede encontrar Ojeda Nava en su trabajo de tesis al caracterizar estos catalizadores. Resumiendo lo ya mencionado en el capítulo II tenemos:

- La presencia de fósforo en el sistema catalítico MoO_3/Al_2O_3 conduce a una mayor actividad catalítica para la HDS de tiofeno, fenómeno que fue asociado a cambios en la distribución superficial del Mo, siendo una posible causa la variación del tamaño y del contorno de los cristales de MoS_2 ⁽⁵⁵⁾. En otro trabajo acerca de este mismo sistema catalítico se encontró que el fósforo produce un mayor apilamiento de cristales de MoS_2 ⁽⁶⁹⁾. Así mismo, en el sistema W/Al_2O_3 el fósforo aumento el número de apilamientos en las estructuras de WS_2 ⁽⁷⁰⁾.
- En el sistema $NiMo/Al_2O_3$ el fósforo mejoró la dispersión de Ni y Mo, creándose un mayor número de especies óxidas las cuales son precursoras de la fase activa en la reacción de HDS, Ni-Mo-S ⁽⁶³⁾. Además los mismos investigadores encontraron que para este sistema el fósforo impide de forma efectiva la difusión del níquel al interior del soporte ⁽⁶⁵⁾. Otros investigadores al trabajar con este sistema catalítico hallaron que el fósforo aumenta la dispersión y la reducibilidad/ sulfurabilidad de las especies molibdato a la vez que aumenta la cantidad de Ni disponible para formar la fase activa de reacciones HDS, Ni-Mo-S ⁽⁶⁷⁾.
- En el sistema NiW/Al_2O_3 el fósforo impide la formación de la fase $NiAl_2O_4$ y aumenta simultáneamente la cantidad de iones Ni^{2+} octaédricos en el estado óxido ⁽⁷²⁾.

- En los sistemas catalíticos W/Al_2O_3 y NiW/Al_2O_3 el fósforo promueve la formación de especies politungstos octaédricos los cuales son más fácilmente reducibles⁽⁷⁰⁻⁷²⁾.
- Debido a la incorporación del fósforo podrían estarse formando nuevos sitios catalíticos como pueden ser grupos $AlPO_4$, ácidos^(58,64), fosfatos^(60,61), fosfuros en reemplazo por sulfuros⁽⁶²⁾ o heteropolícompuestos de P-Ni-Mo⁽⁶⁴⁾.

Para las dos series de catalizadores estudiadas en este trabajo observamos un efecto promotor del fósforo para la reacción de HDS de tiofeno. De lo encontrado en la bibliografía sobre el efecto del fósforo, pero en otros sistemas catalíticos y/u otros soportes, podemos pensar que en el sistema catalítico $NiW/Al_2O_3-TiO_2$ la incorporación del fósforo mejora la dispersión de las especies de Ni y W, promueve la formación de compuestos de Ni y W en coordinación octaédrica como pueden ser poliwolfratos. Es posible que estos cambios en la distribución de las especies de Ni y W con la incorporación del fósforo, modifiquen el número y/o la estructura de átomos de W coordinadamente insaturados, denominados en la literatura como CUS (coordinatively unsaturated sites), que se crean en los bordes de los cristales del WS_2 durante el proceso de sulfuración-reducción de los catalizadores.

La mayor actividad observada para el catalizador con 1.5 % de P puede deberse a que hasta este contenido de fósforo los cambios mencionados en el párrafo anterior se promuevan y que a contenidos mayores el efecto promotor empiece a decaer debido probablemente a un apilamiento de las especies de W y por lo tanto a una disminución de los centros activos disponibles.

Por otro lado, aunque el objetivo de este trabajo no fue el de estudiar el efecto del contenido de TiO_2 en el soporte, aprovechando que tenemos dos series de soportes con contenidos diferentes de TiO_2 , podemos sacar alguna conclusión al respecto. En la bibliografía consultada en cuanto al efecto del contenido de TiO_2 en soportes mixtos de titania-alúmina se encontró lo siguiente:

- A mayor contenido de TiO_2 en un soporte de óxidos mixtos titania-alúmina se presentan menos especies Co_3O_4 y Co(II) coordinado tetraédricamente y se favorece la formación de CoTiO_3 que es una fase superficial de mayor interacción ⁽⁴²⁾. En general se ha encontrado que existe una mayor fuerza de interacción entre el soporte y las especies superficiales de MoO_3 y de WO_3 así como una mayor dispersión en catalizadores soportados en TiO_2 que aquellos soportados en Al_2O_3 ^(36,37).
- La longitud y altura (número de capas) de los cristales de MoS_2 disminuyen en catalizadores soportados en TiO_2 respecto a los soportados en Al_2O_3 ⁽³⁹⁾.
- A medida que aumenta la cantidad de TiO_2 en la red superficial de un soporte de óxidos mixtos alúmina-titania se mejora la concentración atómica superficial de Mo así como se promueve la reducción del Mo a una valencia menor. Estos hechos se asociaron directamente al aumento de actividad catalítica de HDS observado para aquellos soportes con mayor cantidad de TiO_2 ⁽⁴³⁾.
- A mayores contenidos de TiO_2 en un soporte de óxidos mixtos titania-alúmina se presentan mayor número de sitios ácidos tanto tipo Lewis como tipo Brønsted. Puede existir una cierta correlación entre la acidez del catalizador y la actividad para HDS del mismo en donde los sitios ácidos estarían afectando la dispersión y la actividad para HDS del mismo en donde los sitios ácidos estarían afectando la dispersión y la reactividad de los sitios MoS_2 ⁽⁴⁴⁾.
- Se ha encontrado que la titania facilita la formación, así como estabiliza, a los iones W^{4+} mientras que la alúmina solo estabiliza los iones W^{6+} ⁽⁵²⁾.

De los resultados obtenidos en el presente trabajo podemos observar que la serie II tiene una mayor actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno que la serie I, para un catalizador con el mismo contenido de fósforo y a la misma temperatura de reacción. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura que nos dice que a mayor contenido de titania en el soporte se disminuye la formación de especies NiAlO_4 y por lo tanto hay una mayor

disponibilidad de Ni para que actúe como promotor. También es posible que las especies de Ni y W estén mejor dispersadas en la serie II que en la serie I así como que la longitud y altura de los cristales de WS_2 sea menor en la serie II, lo que provocaría un mayor número de centros activos expuestos. También, al existir menor interacción entre la fase activa y el soporte, la sulfuración de estas especies es más fácil en la serie II que en la serie I.

Se observa de los resultados que el efecto promotor del fósforo es más pronunciado en los catalizadores de la serie II. Esto puede deberse probablemente a que en esta serie la concentración superficial de átomos de W es de 2.54 at. W/nm², resultando por lo tanto en una mejor dispersión de las especies de tungsteno.

4.2 HDS DE TIOFENO Y HDN DE QUINOLEINA SIMULTANEAS.

4.2.1 HDS DE TIOFENO

Para la reacción de HDS de tiofeno en presencia de quinoleína, la serie I conservó la tendencia observada cuando se realizó la HDS de tiofeno en ausencia de quinoleína, es decir, los catalizadores modificados con fósforo tuvieron una mayor actividad catalítica que el catalizador no modificado; observándose un máximo para el catalizador con 1.5 % en fósforo. En la serie II, sin embargo, los catalizadores modificados con fósforo presentaron menor actividad catalítica que el catalizador no modificado. Es posible que exista una influencia mayor de la quinoleína sobre los centros activos de los catalizadores de esta serie.

Para tratar de entender el comportamiento de los catalizadores en esta reacción, a continuación se presentan algunos trabajos que nos pueden ayudar a explicar nuestros resultados:

1. Nagai y col. postularon que los compuestos de nitrógeno se adsorben fuertemente en sitios ácidos tipo Brønsted y, en grado menor, en sitios ácidos tipo Lewis y en sitios coordinadamente insaturados ⁽⁷⁷⁾. Los experimentos que realizaron fueron diseñados para evaluar el efecto envenenante de compuestos de nitrógeno con diferentes basicidades en fase gas. Las basicidades de fase gas pueden valorar las propiedades moleculares intrínsecas en ausencia de interacciones complejas con moléculas de solvente; esta basicidad de la fase gas la obtuvieron midiendo las constantes de equilibrio para reacciones de transferencia de protones, esto es, acorde con la afinidad protónica, la cual es una medida directa de la fuerza de base de Brønsted. Asociaron como sitios ácidos tipo Brønsted en el catalizador a los grupos OH o a los grupos SH adyacentes a las vacantes aniónicas de la superficie del catalizador sulfurado.
2. Massoth y Miciukiewicz al estudiar catalizadores CoMo/Al₂O₃ para reacciones de HDS de tiofeno y de HYD de hexeno, en presencia de piridina ⁽⁷⁸⁾, encontraron que las velocidades de adsorción y desorción de la piridina son lentas en comparación con las velocidades de reacción de forma tal, que el modelo que mejor correlaciona los datos es el de la isoterma de Temkin modificada; esto implica la adsorción cuasi-irreversible de la piridina cuyo efecto sobre la actividad catalítica se refleja en un envenenamiento cuasi-permanente de los sitios activos. El efecto que se tiene en la disminución de la constante de rapidez de las reacciones de HDS y de HYD es mayor que en el caso donde se presenta una adsorción competitiva reversible por sitios activos.
3. Al estudiar el envenenamiento de la HDS de tiofeno con compuestos de nitrógeno (quinoleína, piridina, anilina) en catalizadores NiMo/Al₂O₃ ⁽⁷⁹⁾, LaVopa y Satterfield encontraron que la basicidad de la molécula puede ser el factor controlante que determina la fuerza de interacción de cualquier compuesto con la superficie del catalizador. Al comparar las constantes de adsorción en equilibrio de los compuestos de nitrógeno con sus valores correspondientes de pK_a, observaron que la basicidad acuosa es una pobre predicción de la fuerza de adsorción (medida por el grado de inhibición); esto se debe a que la

hidrólisis de especies iónicas enmascara significativamente la basicidad intrínseca de cationes con carga localizada, alterándose el equilibrio de transferencia protónica. Así es que, al estudiar la afinidad protónica de los compuestos en fase gas, se dan cuenta que esta es una propiedad que se correlaciona bien con la fuerza de adsorción. Esto se explica por el hecho de que el calor de adsorción es el factor controlante para determinar la fuerza de

adsorción: $K \propto \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right)$. Si se supone que las interacciones ácido-

base son las responsables de la adsorción, entonces la afinidad protónica representa al calor de adsorción como el cambio de entalpía para una reacción con transferencia protónica, con todos los valores referidos a la afinidad protónica del amoníaco. Otro argumento para reforzar el hecho de que la basicidad de la fase gas da una buena predicción de la fuerza de adsorción es el hecho de que los catalizadores de hidrotatamiento están expuestos bien a una fase gas rica en hidrógeno bien a un líquido aromático o parafínico relativamente inerte y no a soluciones acuosas. Finalmente, las afinidades protónicas medidas en la fase gas muestran buen acuerdo con las afinidades protónicas medidas en la mayoría de los líquidos inertes y en solventes orgánicos. Estas afinidades pueden ser medidas por espectrometría de masas.

De estos tres trabajos se puede inferir que la quinoleína se adsorbe principalmente por medio de un fenómeno de transferencia protónica lo cual solamente es posible en sitios ácidos tipo Brønsted. Además, esta adsorción se lleva a cabo de forma casi-irreversible lo cual implica una ocupación casi-permanente de estos sitios por la quinoleína.

Otro aspecto que se deberá tomar en cuenta para iniciar la discusión de resultados es el trabajo de Ramirez Solís y col. ⁽⁴⁴⁾ con óxidos mixtos de titanio y aluminio como soportes de catalizadores de HDT. En esa ocasión encontraron que estos soportes presentan sitios ácidos tipo Lewis y tipo Brønsted y que, a

medida que aumentaba el contenido de titanía en el soporte, se incrementaba el número de sitios ácidos tipo Brönsted.

De los resultados obtenidos de HDS de tiofeno en presencia de quinoleína se observaron dos fenómenos:

a) La serie I presentó, para una misma temperatura y para un catalizador con el mismo contenido de fósforo, una mayor actividad catalítica para HDS de tiofeno que la serie II. Se recordará que cuando se realizó la reacción de HDS de tiofeno en ausencia de quinoleína, se tuvo una mayor actividad de la serie II.

b) En la serie I, para una misma temperatura, los catalizadores modificados con fósforo presentaron una actividad para HDS ligeramente mayor que el catalizador no modificado, existiendo un máximo aparente para el catalizador con un contenido de 1.5 %P. En la serie II se presentó una menor actividad para HDS en los catalizadores modificados con respecto al catalizador sin modificar.

El hecho de que los catalizadores de la serie II, los cuales presentaron mayor actividad de HDS de tiofeno en ausencia de quinoleína, tengan menos actividad catalítica para HDS en presencia de quinoleína que los de la serie I nos lleva a pensar que la serie II posee una mayor cantidad de cierto tipo de sitios activos para efectuar la HDS de tiofeno los cuales, sin embargo, son sitios aptos para que la quinoleína se adsorba fuertemente en forma cuasi-irreversible causando una ocupación cuasi-permanente de los mismos⁽⁷⁸⁾. Se propone que estos sitios son sitios ácidos tipo Brönsted. Cabe recordar que la serie II posee mayor porcentaje de titanía en el soporte (prácticamente es titanía pura) que la serie I, lo cual ha sido correlacionado con un aumento en la cantidad de sitios ácidos tipo Brönsted⁽⁴⁴⁾. Así mismo, se concluyó que la quinoleína se adsorbe, a través de un mecanismo de transferencia protónica, en sitios ácidos tipo Brönsted^(77,79). Es por ello que se sugiere que la serie II presenta un mayor número de sitios ácidos tipo Brönsted que la serie I, mismos que son ocupados por la quinoleína impidiendo que las moléculas de tiofeno puedan adsorberse y

reaccionar en los mismos. De todo lo anterior, se puede inferir que estos grupos ácidos tipo Brønsted son sitios activos para efectuar la HDS de tiofeno.

4.2.2 HIDROGENACION DE QUINOLEINA

En la discusión de los resultados que se obtuvieron de la conversión total de quinoleína, grado de hidrogenación, se debe tener en consideración que la quinoleína que ya no fue detectada en el análisis de mezcla de reacción tuvo que transformarse vía hidrogenación a 1,2,3,4 THQ o a 5,6,7,8 THQ. Estos resultados con conversiones bastante cercanas al 100% indicarían que la primera etapa del mecanismo de reacción de HDN de quinoleína alcanza el equilibrio termodinámico bajo las condiciones de operación utilizadas para este estudio. Esto concuerda con lo encontrado por Satterfield y Yang⁽⁸⁰⁾ quienes al realizar un estudio de la reacción de HDN de la quinoleína en un catalizador NiMo/Al₂O₃, encontraron que el equilibrio entre quinoleína y 1,2,3,4 THQ se alcanza rápidamente durante un procesamiento en fase vapor.

4.2.3 HDN DE QUINOLEINA

En la literatura se ha reportado que existen dos clases de sitios en catalizadores NiW/Al₂O₃: sitios en donde se efectúa la HYD y sitios donde se lleva a cabo la hidrogenólisis. Algunos grupos de investigadores^(23,28,40) llevaron a cabo trabajos en los cuales se estudiaron las reacciones de hidrogenación y de HDS, efectuadas de manera simultánea, estableciendo la hipótesis de que ambas reacciones se llevan a cabo en sitios diferentes. Inclusive uno de estos grupos⁽⁴⁰⁾ reportó que la hidrogenación se lleva a cabo en una clase única de sitios mientras que la HDS necesita de las dos clases de sitios para llevarse a cabo. Los investigadores que realizaron el estudio de la reacción de HDN efectuada simultáneamente con la de hidrogenación, al igual que la reacción de HDS con

hidrogenación^(22,25), establecieron que tanto la HDS como la HDN (ambas reacciones de hidrogenólisis) se efectuaron en el mismo tipo de sitios

En base a las anteriores conclusiones e hipótesis podemos establecer que no solamente la quinoleína se adsorbe de forma cuasi-irreversible en sitios activos para la hidrogenólisis (HDS) ocupando de manera cuasi-permanente los mismos, sino que además existe una competencia entre las moléculas (muy probablemente ya hidrogenadas) de tiofeno y quinoleína por otros sitios activos para hidrogenólisis en donde la quinoleína no se adsorbe de forma cuasi-irreversible y cuasi-permanente. Aún más, en estos sitios se adsorbe el tiofeno con mayor fuerza que la quinoleína; sólo de esta manera puede explicarse que se hayan presentado en todos los catalizadores de las dos series una mayor actividad para HDS de tiofeno que para HDN de quinoleína.

Es posible que la adición de fósforo altere significativamente la distribución del número y de la fuerza de los centros ácidos en las dos series de catalizadores. Puede ser que con el incremento en el contenido de fósforo se reduzca el número de centros ácidos fuertes (centros ácidos tipo Brønsted) mientras que la concentración de centros ácidos de fuerza media aumente. Esto nos llevaría a una disminución de la reacción de HDN a medida que se aumente el contenido de fósforo, como se observa en los resultados obtenidos en el presente trabajo.

4.3 DISCUSION GENERAL

En resumen, los catalizadores de la serie I deben tener menos sitios de hidrogenólisis con respecto a la serie II, debido a que presentan menor actividad catalítica para HDS de tiofeno en ausencia de quinoleína. La mayoría de estos sitios activos para la hidrogenólisis, según se vió en la discusión de resultados para HDS de tiofeno y HDN de quinoleína simultáneas, son sitios ácidos tipo Brønsted. Esto nos indica que el mayor contenido de titania aumenta la cantidad de este tipo de sitios activos para hidrogenólisis y concuerda con lo establecido

por Ramírez Solís y col. ⁽⁴⁴⁾ puesto que la serie más activa, la serie II, tiene mayor contenido de titania en el soporte.

A partir del estudio de las reacciones de HDS de tiofeno y HDN simultáneas, se propuso que en este primer tipo de sitios para hidrogenólisis (sitios ácidos tipo Brønsted) es muy probable que la quinoleína se adsorba de manera cuasi-irreversible, debido a que se observó que ahora la serie I fue la que presentó mayor actividad para HDS de tiofeno, en presencia de quinoleína, a la vez que se refuerza la idea de que al incrementarse el contenido de titania en el soporte aumenta el número de sitios ácidos de Brønsted.

Se hipotetizó la existencia de un segundo tipo de sitios activos para la hidrogenólisis, para poder explicar el hecho de que en todos los catalizadores hay una mayor actividad para HDS de tiofeno que para HDN de quinoleína, es decir sitios en donde es el tiofeno quien se adsorbe preferentemente y no la quinoleína. De este segundo tipo de sitios hay una mayor cantidad en la serie I que en la serie II, pues los catalizadores de la serie I tienen mayor actividad, para un mismo contenido de fósforo y a una misma temperatura, tanto para HDS de tiofeno como para HDN de quinoleína. Además, los catalizadores sin modificar de las dos series deben tener un mayor número de este segundo tipo de sitios con respecto a los modificados pues, al efectuar HDS y HDN conjuntamente, presentan una mayor actividad para HDS de tiofeno que para la HDN de quinoleína.

Cabe destacar que en la literatura se encuentran reportados dos trabajos que concuerdan con las ideas expuestas en esta discusión.

Al estudiar la actividad catalítica de un sistema $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la HDS de tiofeno, Rives y col. ⁽⁸¹⁾ encontraron que existía una correlación entre el número de sitios ácidos tipo Brønsted superficiales y la actividad catalítica. Al aumentar el contenido de titania en el soporte se incrementó de igual manera tanto la actividad catalítica como el número de sitios ácidos tipo Brønsted.

En un trabajo realizado por Yang y Satterfield ⁽⁸²⁾ para medir la actividad de un catalizador $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ en la reacción de HDN de quinoleína, propusieron la

existencia de dos tipos de sitios activos: vacantes en los aniones de azufre superficiales y ácidos tipo Brønsted

Todo lo anterior hace pensar que el fósforo induce cambios en el grado de insaturación o en el número de vacantes de azufre que rodean a los átomos de **W**, considerados como los centros activos de estos catalizadores, y altere su actividad para las distintas reacciones, de acuerdo a la configuración de esos centros. Diferencias en el número de vacantes aniónicas y su localización en el cristal del WS_2 (o MoS_2) son los parámetros generalmente utilizados en la bibliografía para explicar los distintos centros requeridos para las reacciones de, por ejemplo, HDS, hidrogenación o HDN. También es posible que los cambios en la dispersión de las fases de **Ni** y **W** conduzcan a un cambio en la relación de centros no promovidos de WS_2 y de promovidos con **Ni**, es decir, que el fósforo favoreciera la formación de la fase sulfurada "NiWS", la cual posee una mayor actividad intrínseca para HDS que la fase WS_2 .

CAPITULO V
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Existe un efecto promotor claro del fósforo en el sistema catalítico NiWAl₂O₃-TiO₂ para la reacción del HDS de tiofeno, obteniéndose un máximo para contenidos de fósforo del 1.5%. Este efecto promotor del fósforo fué atribuido a cambios en el grado de insaturación y/o al número de vacantes de azufre que rodean a los átomos de W, como consecuencia de los cambios superficiales que induce el fósforo.
2. En presencia de quinoleína el efecto promotor del fósforo para la reacción de HDS de tiofeno en el sistema catalítico NiW/Al₂O₃-TiO₂, es diferente según sea la relación TiO₂ / Al₂O₃-TiO₂ existente en el soporte. Al parecer, la presencia de quinoleína en la reacción de HDS de tiofeno tiene una influencia mayor sobre los centros activos de los catalizadores de la serie con una relación igual a 0.95.
3. El efecto promotor del fósforo para la reacción de HDN de quinoleína, para las dos series de catalizadores estudiadas, es negativo. Esto puede deberse a que con la incorporación de fósforo se altere la distribución de los centros ácidos, aumentando el número de centros ácidos de fuerza media y disminuyendo el número de centros ácidos fuertes a medida que se incrementa el contenido de fósforo.

CAPITULO VI
BIBLIOGRAFIA

1. Artículo "El rezago tecnológico causa menoscabo de la soberanía: Ernesto Zedillo" de Manuel Moreno Domínguez; Diario El Financiero, 24 de Agosto de 1995.
2. Moreno Lamonte Oliverio; Sesión Técnica, Primer Foro de Avances en la Industria de la Refinación, XXX Aniversario del I.M.P. (1995).
3. Barnés de Castro Francisco; Sesión Plenaria, Primer Foro de Avances en la Industria de la Refinación, XXX Aniversario del I.M.P. (1995).
4. Irion W.W., Neuwirth O.S.; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition (1985) Volume A18 VCH Deutschland.
5. Furimsky E., Massoth F.E.; Catalysis Today 17 (1993) 537.
6. 1984 Refining Process Handbook; Hydrocarbon Processing 63 (1984) 70.
7. Chianelli R.R.; Catal. Rev. Sci. Eng., 26 (1984) 361.
8. Muralidhar G., Massoth F.E., Shabtai J.; Journal of Catalysis 85 (1984) 44.
9. Delmon B.; XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Vol I, (6-10 Julio 1992) Segovia, España.
10. Ahuja S.P., Derrien M.L., LePage J.F.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 9 (1970) 272.
11. Voorhoeve R.J.H., Stuver J.C.M.; Journal of Catalysis, 23 (1971) 243.
12. Voorhoeve R.J.H., Stuver J.C.M.; Journal of Catalysis, 23 (1971) 228.
13. Voorhoeve R.J.H.; Journal of Catalysis, 23 (1971) 236.
14. Ng K.T., Hercules D.M.; J. Phys. Chem., 80 (1976) 2094.
15. Salvati Jr. L., Makovsky L.E., Stencel J.M., Brown F.R., Hercules D.M.; J. Phys. Chem., 85 (1981) 3700.
16. De Beer V.H.J., Dahlmans J.G.J., Smeets J.G.M.; Journal of Catalysis, 42 (1976) 467.
17. Scheffer B., Heijeinga J.J., Moulijn J.A.; J. of Phys. Chem., 91 (1987) 4752.
18. Scheffer B., Molhoek P., Moulijn J.A.; Applied Catalysis, 46 (1989) 11.
19. Horrell B.A., Cocke D.L., Sparrow G., Murray J.; Journal of Catalysis, 95 (1985) 309.

20. Gachet C., Breysse M., Cattenot M., Decamp T., Frety R., Lacroix M., de Mourgues L., Portefaix J.L., Vrinat M., et al; *Catalysis Today*, 4 (1988) 7.
21. Ouafi D., Mauge F., Lavalley J.C., Payen E., Kasztelan S., Houari M., Grimblot J., Bonnelle J.P.; *Catalysis Today*, 4 (1988) 23.
22. Breysse M., Cattenot M., Decamp T., Frety R., Gachet C., Lacroix M., Leclercq C., de Mourgues L., et al; *Catalysis Today*, 4 (1988) 39.
23. Candia R., Sorensen O., Villadsen J., Topsøe N.Y., et al; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93 (1984) 763.
24. Payen E., Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J.P.; *Catalysis Today*, 4 (1988) 57.
25. Duchet J.C., Lavalley J.C., Housni S., Ouafi D., Bachelier J., Lakhdar M., Mennour A., Cornet D.; *Catalysis Today*, 4 (1988) 71.
26. Duchet J.C., Lavalley J.C., Ouafi D., Bachelier J., Cornet D., Aubert C., Moreau C., Geneste P., Houari M., et al; *Catalysis Today*, 4 (1988) 97.
27. Moreau C., Aubert C., Durand R., Zmimita N., Geneste P.; *Catalysis Today*, 4 (1988) 117.
28. Saiprasad R.K. MuraliDhar G.; *Journal of Catalysis*, 115 (1989) 277.
29. Horrell B.A., Cocke D.L.; *Journal of Catalysis*, 116 (1989) 449.
30. Ihm S.K., Moon S.J., Choi H.J.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 1147.
31. Scheffer B., Magnus P.J., Moulijn J.A.; *Journal of Catalysis*, 121 (1990) 18.
32. Liu Y., Massoth F.E., Shabtai J.; *Bull. Soc. Chim., Belg.*, 93 (1984) 627.
33. Ho The C.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30 (1988) 117.
34. Vít Z., Zdrážil M.; *Journal of Catalysis*, 119 (1989) 117.
35. Moravek V., Duchet J.C., Cornet D.; *Applied Catalysis*, 66 (1990) 257.
36. Chan S.S., Wachs I.E., Murrell L.L., Wang L., Keith Hall L.; *J. of Phys. Chem.*, 88 (1984) 5831.
37. Ng K.Y.S., Gulari E.; *Journal of Catalysis*, 92 (1985) 340.
38. Ng K.Y.S., Gulari E.; *Journal of Catalysis*, 95 (1985) 33.
39. Ramírez J., Fuentes S., Díaz G., Vrinat M., Breysse M., Lacroix M.; *Applied Catalysis*, 52 (1989) 211.

BIBLIOGRAFIA

40. Okamoto Y., Maezawa A., Imanaka T.; *Journal of Catalysis*, 120 (1989) 29.
41. Nishijima A., Shimada H., Sato T., Yoshimura Y., Hiraishi J.; *Polyhedron*, 5 (1986) 243.
42. Stranick M., Houalla M., Hercules D.M.; *Journal of Catalysis*, 125 (1990) 214.
43. Zhaobin W., Xin Q., Guop X., Grange P., Delmon B.; *Applied Catalysis*, 75 (1991) 179.
44. Ramírez J., Ruiz-Ramírez L., Cedeño L., Harle V., Vrinat M., Breyse M.; *Applied Catalysis A: General*, 93 (1993) 163.
45. Nava Mendoza Rufino, Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, U.N.A.M., D.F., México, 1990.
46. Ramírez J., Klimova T., Huerta Y., Aracil J.; *Applied Catalysis A: General*, 118 (1994), 73.
47. Tenorio López José Alfredo; Tesis de Licenciatura, Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos, Veracruz, México, 1991.
48. Estrada Gómez Roberto; Tesis de Licenciatura, F.E.S. Cautitlán, U.N.A.M., Edo. de México, México, 1992.
49. Gutiérrez Alejandre Aída; Tesis de Licenciatura, Universidad Veracruzana, Poza Rica, Veracruz, México, 1992.
50. Absalón Vasco Silvia de Jesús; Tesis de Licenciatura, Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos, Veracruz, México, 1992.
51. Piña Sandoval Marcela Flora; Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M., D.F., México, 1995.
52. Vermaire D.C., van Berge P.C.; *Journal of Catalysis*, 116 (1989) 309.
53. Busca G., Ramis G., Cristiani C., Lietti L., Forzatti P., Bregani F.; *American Chemical Society, Langmuir*, 8 (1992) 1744
54. López Cordero R., Esquivel N., Lázaro J., Fierro J.L.G., López Agudo A.; *Applied Catalysis*, 48 (1989) 341.
55. Fierro J.L.G., López Agudo A., Esquivel N., López Cordero R.; *Applied Catalysis*, 48 (1989) 353.

BIBLIOGRAFIA

56. López Cordero R., Gil Llambías F.J., Palacios J.M., Fierro J.L.G., López Agudo A.; *Applied Catalysis*, 56 (1989) 197.
57. López Cordero R., López Guerra S., Fierro J.L.G., López Agudo A.; *Journal of Catalysis*, 126 (1990) 8.
58. López Agudo A., López Cordero R., Palacios J.M., Fierro J.L.G.; aceptado para publicación en *Applied Catalysis A. General* (1996).
59. van Veen J.A.R., Colijn H.A., Hendkens P.A.J.M., van Welsens A.J.; *Fuel Proc. Tech.*, 35 (1993) 137.
60. Eijsbouts S., van Gestel J.N.M., van Veen J.A.R., de Beer V.H.J., Prins R.; *Journal of Catalysis*, 131 (1991) 412.
61. Rico Cerda J.L., Prins R.; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100 (1991) 815.
62. Poulet O., Houbalt R., Kasztelan S., Grimblot J.; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100 (1991) 857.
63. Atanasova P., Halachev T., Uchtyl J., Kraus M.; *Applied Catalysis*, 38 (1988) 235.
64. Atanasova P., Halachev P.; *Applied Catalysis*, 48 (1989) 295.
65. Atanasova P., Uchtyl J., Kraus M., Halachev T.; *Applied Catalysis*, 65 (1990) 53.
66. Lewis J.M., Kydd R.A.; *Journal of Catalysis*, 132 (1991) 465.
67. Lewis J.M., Kydd R.A., Boorman P.M., van Rhyn P.H.; *Applied Catalysis A: General*, 84 (1992) 103.
68. Bouwens S.M.A.M., van der Kraan A.M., de Beer V.H.J., Prins R.; *Journal of Catalysis*, 128 (1991) 559.
69. Ramírez J., Castaño V.M., Leclercq C., López Agudo A.; *Applied Catalysis A: General*, 83 (1992) 251.
70. Cruz Reyes J., Avalos Borja M., López Cordero R., López Agudo A.; *Applied Catalysis A: General*, 120 (1994) 147.
71. Atanasova P., Vladov Ch., Halachev T., Fierro J.L.G., López Agudo A.; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 104 (1995) 219.

BIBLIOGRAFIA

72. Atanasova P., Tabakova T., Halachev T., López Agudo A.; enviado a *Journal of Catalysis* para publicación (1996).
73. Hadjiivanov K.I., Klissurski D.G., Davydov A.A.; *Journal of Catalysis*, 116 (1989) 498.
74. Grange P.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*; 21 (1980) 135.
75. Perot G.; *Catalysis Today*, 10 (1991) 447.
76. Amador López Cornelio; Tesis de Licenciatura, F.E.S. Cuautitlán, U.N.A.M., México, 1994.
77. Nagai M., Sato T., Aiba A.; *J. of Catalysis*, 97 (1986) 52.
78. Massoth F.E., Miciukiewicz; *J. of Catalysis*, 101 (1986) 505.
79. LaVopa V., Satterfield C.N.; *J. of Catalysis*, 110 (1988) 375.
80. Satterfield C.N., Yang S.H.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23 (1984) 11.
81. Martin C., Martin I., Rives V., Damyanova S., Spojakina A.; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 54 (1995) 203.
82. Yang S.H., Satterfield C.N.; *J. of Catalysis*, 81 (1983) 168.